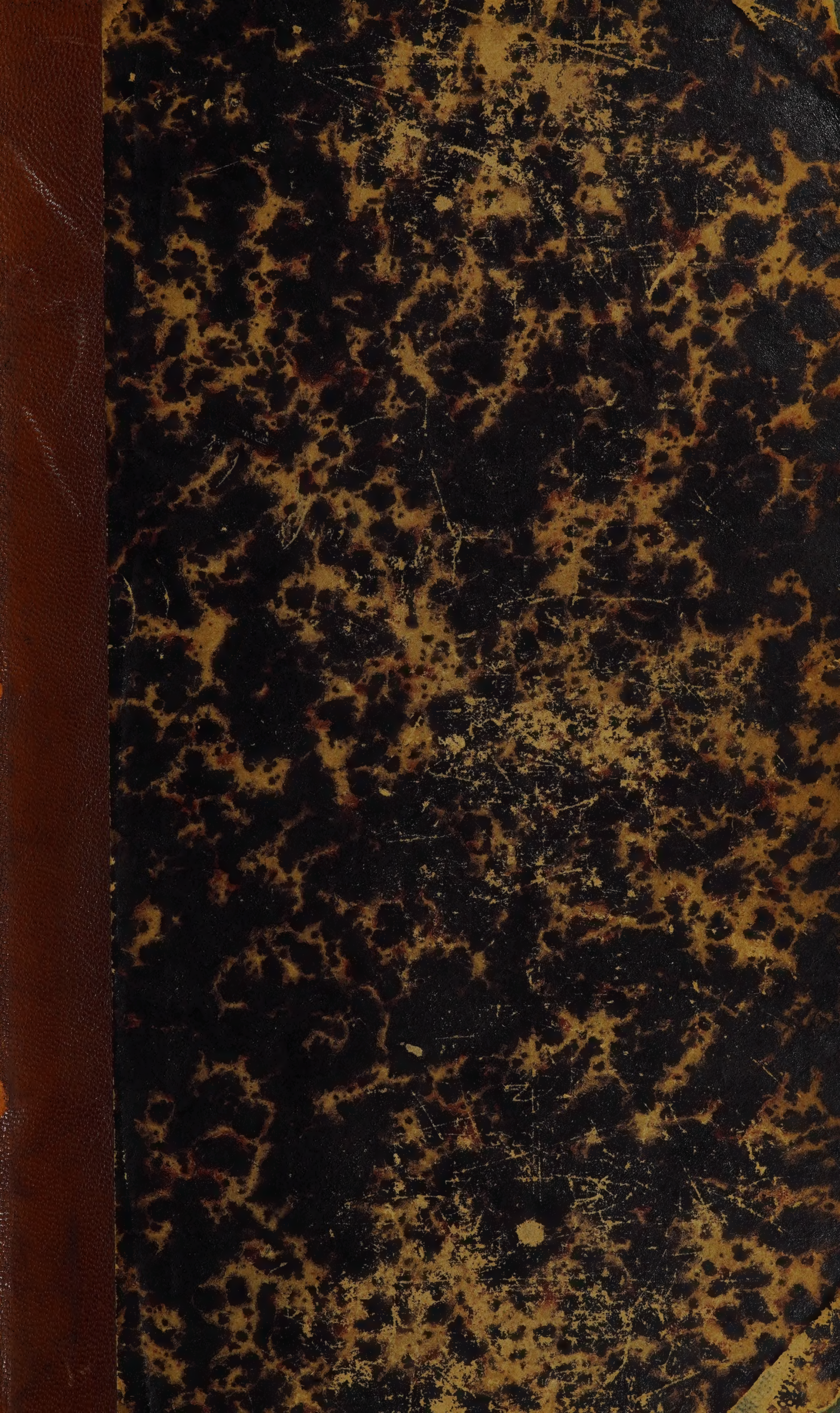


HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,
Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Zweite Auflage,

neu bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,
Professor der Chemie in Stuttgart.

Zweiter Band.

Zweite Abtheilung.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1859.

Bittersüss, *Stipites Dulcamarae*, werden die Stengel von *Solanum Dulcamara* genannt. Nach Pfaff enthalten sie: Picroglycion (Dulcamarin) 21,8 Proc.; ferner gummigen Extractivstoff; Proteïnsubstanzen und Blattgrün; bitteres und scharfes Balsamharz; Spuren von Benzoësäure; oxalsauren und phosphorsauren Kalk; Pflanzenfaser 62,0 Proc.; und nach Defosses auch Solanin.

Das Picroglycion wird frei von Solanin erhalten, indem man das wässerige Extract des Bittersüsses mit Alkohol erschöpft, denselben abdestillirt, den Rückstand in Wasser auflöst und die Auflösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd niederschlägt. Das überschüssige Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Man behandelt das Product mit Essigäther, der beim freiwilligen Verdunsten kleine Krystalle hinterlässt, die man zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit.

Die Krystalle des Picroglycions nehmen die Gestalt von Sternchen an und besitzen einen süssen, zugleich bittern Geschmack; sie schmelzen sehr leicht und werden bei stärkerer Hitze unter Verkohlung zersetzt; sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Aus den Auflösungen wird das Picroglycion weder von Metallsalzen, noch von Gallustinctur niedergeschlagen.

Das Bittersüss wird bei Hautkrankheiten angewendet und soll bei längerem Gebrauche wegen seines Solaningehaltes nachtheilige Wirkungen äussern.

Bitterwasser s. **Bittersalzwasser.**

Bitumen s. **Asphalt** u. **Erdharz.**

Biuret[1]). Ein indifferenter Körper. Zersetzungsproduct des reinen wie des salpetersauren Harnstoffs. Von Wiedemann (1847) entdeckt.

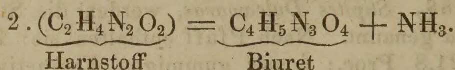
Formel des bei 100° C. getrockneten Biurets: $C_4H_5N_3O_4$; krystallisirt ist es $C_4H_5N_3O_4 + 2HO$.

Während der Harnstoff die Elemente von 1 Aeq. Cyansäurehydrat (C_2HNO_2) und 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) enthält, enthält diese Verbindung in wasserfreiem Zustande die Elemente von 2 Aeq. Cyansäurehydrat und 1 Aeq. Ammoniak, daher der Name dieses Körpers. Er lässt sich auch betrachten als ein Ammoniak H_3N, in welchem 2 Aeq. H ersetzt sind durch 2 Aeq. Uret $= C_2H_2NO_2$, es wäre also ein secun-

---

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXIV, S. 67; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 324; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 271; Pharm. Centralbl. 1848, S. 278.

däres Amid und daher seine rationelle Formel: $2 . \left. \begin{matrix} C_2H_2NO_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$; während der Harnstoff das entsprechende primäre Amid wäre $\left. \begin{matrix} C_2H_2NO_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$. Oder entsprechend der Ansicht von Berzelius über die Zusammensetzung des Harnstoffs als Urenoxyd-Ammoniak, kann das Biuret als Biuretoxyd-Ammoniak $(C_2H . NO_2)_2 . NH_3$ angesehen werden (vergl. 1ste Aufl. Bd. III, S. 805). Endlich enthält das Biuret auch die Elemente von doppelt-cyansaurem Ammoniumoxyd: $NH_4O . HO . 2(C_2NO)$. Die Zusammensetzung wie die Bildung und das Verhalten zeigen den Zusammenhang zwischen Harnstoff und Biuret:



$$2 . \underbrace{(C_2H_4N_2O_2)}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_4H_5N_3O_4}_{\text{Biuret}} + NH_3.$$

Zur Darstellung von Biuret wird Harnstoff einige Zeit auf 150° bis 170° C. erhitzt, es entwickelt sich bald Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Wasser; später scheidet sich die von Liebig und Wöhler[1]) durch langsame Destillation von Harnstoff erhaltene sogenannte Melanurensäure ab, eine zu der Mellongruppe gehörende Verbindung, nach Gerhardt identisch mit Ammelid. Wird die zersetzte Masse mit Wasser ausgezogen, und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, so schlägt sich Cyanursäure und Melanurensäure (Ammelid) nieder; man filtrirt, fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit ein, worauf aus der Lauge das Biuret in körnigen Krystallen anschiesst, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Wenn man salpetersauren Harnstoff durch Erhitzen bei 150° C. zersetzt, und aus der gelösten Salzmasse die Cyanursäure mit essigsaurem Blei abscheidet, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff fällt, so krystallisirt aus dem Filtrat beim Abdampfen das Biuret vor dem salpetersauren Ammoniak.

Das Biuret krystallisirt in weissen körnigen Krystallen, es ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, in der Siedhitze nimmt die Löslichkeit bedeutend zu; aus der wässerigen Lösung krystallisirt enthalten die Krystalle 2 Aeq. Wasser, welche an trockener Luft und bei 100° C. fortgehen. Alkohol löst das Biuret leicht auf, es krystallisirt aus dieser Lösung wasserfrei in langen Blättchen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Biuret in der Kälte ohne zersetzt zu werden, nach Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryt scheidet es sich unverändert ab. Gewöhnliche Salpetersäure löst es selbst in der Siedhitze ohne Zersetzung, rauchende Salpetersäure dagegen zersetzt es. Besonders leicht zu erkennen ist das Biuret, selbst wenn es in geringer Menge vorhanden ist, durch seine Reaction gegen eine kalische Kupferoxydlösung; versetzt man nämlich die Lösung von Biuret mit einer Lösung von Kupferoxyd und etwas überschüssigem Kali, so wird die Flüssigkeit roth; wird diese Flüssigkeit fast bis zur Trockne verdampft, so erhält man kleine rothe Krystalle, welche aber schwer zu reinigen sind. Die gleiche Reaction, wie bei Kupferlösung mit Zusatz von Kali, erhält man bei Anwendung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung, jedoch ist die Reaction dann nur bei

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 371.

grösseren Mengen von Biuret deutlich, weil die rothe Farbe des Zersetzungsproductes leicht durch die blaue der Kupferlösung verdeckt wird. Beim Erhitzen schmilzt das Biuret unter Entwickelung von Ammoniakdämpfen und lässt reine Cyanursäure zurück. Die wässerige Lösung von Biuret wird weder durch essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, noch von Gerbsäure oder Gallussäure gefällt; eben so wenig wie mit Säuren scheint sie sich mit Basen zu verbinden. *Fe.*

Bixeïn s. unter Bixin.

Bixin[1]) nennt Preisser einen Stoff, den er aus dem Orlean (s. d.) (von *Bixa orellana*) dargestellt haben will, da man aber nicht weiss, was in Preisser's Arbeit über Farbstoffe Factum und was willkürliche Annahme ist, so darf man auch seine Angaben über das Bixin nur mit Vorsicht und selbst mit Misstrauen aufnehmen.

Preisser giebt an, dass reine Stücke von Orlean mit kohlensaurem Natron behandelt, die rothbraune Lösung mit basisch salpetersaurem Bleioxyd (von ihm als Bleioxydhydrat bezeichnet) gefällt, darauf der Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt worden sei; dabei soll eine farblose Lösung erhalten sein, die beim Abdampfen das Bixin in kleinen nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen von bitterem Geschmack absetzte. Das Bixin ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, durch Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es gelb, durch Chromsäure orangegelb gefärbt; in der Hitze ist es flüchtig. Unter Einwirkung von Ammoniak und Luft (und Wasser) geht es, nach Preisser, in Bixeïn über, welches der rothe Farbstoff des Orleans sein soll. Das reine Bixeïn ist ein dunkel rothbraunes Pulver, es wird durch Schwefelsäure blau, hat schwach saure Eigenschaften, verbindet sich mit Bleioxyd und Alkalien (Preisser). Die Farbstoffe des Orleans verdienen eine zuverlässigere Untersuchung, da keine der Angaben von Preisser über die Farbstoffe der Cochenille, der Anchusa, des Sandelholzes u. s. w. durch die nachfolgenden Untersuchungen von Arppe, de la Rue, Bolley und Wydler Bestätigung gefunden hat[2]).

Unter dem Namen Bixin kommt, nach Girardin[3]), ein Orlean in den Handel, der das Sechs- bis Zehnfache des Färbevermögens vom gewöhnlichen Orlean haben soll, indem der Farbstoff durch schnelle Abscheidung aus dem durch Auswaschen der Orleanfrüchte erhaltenen dünnen Brei durch einen geheim gehaltenen Zusatz, vielleicht Alaun, rasch gefällt und dadurch vor theilweiser Zersetzung geschützt wird. *Fe.*

Blachmal, Plachmal, das beim Scheiden von Gold und Silber durch Schmelzen mit Bleioxyd und Schwefel fallende Gemenge von Schwefelblei, -silber u. s. w. (s. Bd. I, S. 335).

Blacks graues Quecksilberoxydul, ein aus salpeter-

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim., [3.] Mars et Avril 1844; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 382; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 157; Pharm. Centralbl. 1844, S. 392. — [2]) Vergl. besonders Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 131. — [3]) Journ. de pharm. [3.] XXI, p. 174; Polytech. Journ. v. Dingler Bd. CXXIV, S. 194.

saurem Quecksilberoxydul durch kohlensaures Ammoniak erhaltener grauer Niederschlag von basischem Salz von veränderlicher Zusammensetzung, früher officinell, jetzt obsolet; dem *Mercurius solubilis Hahnemanni* ähnlich (s. unter Salpetersaure Salze).

Blätterblende s. Zinkblende.

Blätterdurchgang. Die Krystalle besitzen meist die sehr wichtige Eigenschaft der Spaltbarkeit, vermöge welcher sie nach bestimmten Richtungen sich in Blätter zertheilen lassen, d. h. in Stücke, welche bei geringer Dicke zwei parallele ebene Flächen als Hauptbegrenzung zeigen. Die durch das Spalten sichtbar gewordenen Flächen nennt man Spaltungsflächen, welche bestimmten Krystallflächen der Species entsprechen, und die von solchen Flächen ganz oder theilweise begrenzten Stücke Spaltungsstücke. Die Richtungen, nach welchen sich die Krystalle spalten lassen, heissen die Blätterdurchgänge und nach ihrer Zahl unterscheidet man an den Krystallen einfachen, zweifachen, dreifachen u. s. w. Blätterdurchgang, wovon auch die Gestalt der Spaltungsstücke abhängt. Die Verhältnisse der Spaltbarkeit nennt man auch Structurverhältnisse, oder man spricht von der Textur, vom blätterigen Gefüge oder von dem blätterigen Bruche der Krystalle.

Die Blätterdurchgänge lassen oft Krystalle verschiedener Species bei gleichen äusseren Gestalten unterscheiden, sowie bei mangelnder Ausbildung der Krystalle die Species erkennen. Sie sind gewöhnlich der Zahl nach gering und entsprechen den einfachsten Gestalten der Krystallsysteme, wie nachfolgende Uebersicht zeigt.

An tesseralen Krystallen findet man dreifachen Blätterdurchgang parallel den Flächen des Hexaëders, wobei die Spaltungsflächen sich rechtwinkelig schneiden —, vierfachen parallel den Flächen des Octaëders, wobei die Flächen sich schiefwinkelig unter 109° 28′ 16″ und 70° 31′ 44″ schneiden, — sechsfachen parallel den Flächen des Rhombendodekaëders, wobei die Flächen sich rechtwinkelig und schiefwinkelig unter 120° und 60° schneiden.

An quadratischen Krystallen findet man einfachen Blätterdurchgang parallel den Basisflächen —, zweifachen parallel den Flächen eines quadratischen Prisma, wobei die Flächen sich rechtwinkelig schneiden, — vierfachen parallel den Flächen einer quadratischen Pyramide, wobei die Flächen sich schiefwinkelig unter zweierlei spitzen und stumpfen Winkeln schneiden.

An hexagonalen Krystallen findet man einfachen Blätterdurchgang parallel den Basisflächen, — dreifachen parallel den Flächen eines hexagonalen Prisma, wobei die Flächen sich schiefwinkelig unter 60° und unter 120° schneiden, oder parallel den Flächen eines Rhomboëders, wobei die Spaltungsflächen sich schiefwinkelig unter spitzen und stumpfen, sich zu 180° ergänzenden Winkeln schneiden, — sechsfachen parallel den Flächen einer hexagonalen Pyramide, wobei die Flächen sich schiefwinkelig unter zweierlei spitzen und stumpfen Winkeln schneiden.

An orthorhombischen Krystallen findet man einfachen Blätterdurchgang parallel den Basis- oder Quer- oder Längsflächen, — zweifachen parallel den Flächen eines Prisma oder Doma, wobei die

Flächen sich schiefwinkelig unter spitzen und stumpfen sich zu 180° ergänzenden Winkeln schneiden, — vierfachen parallel den Flächen einer Pyramide, wobei die Flächen sich schiefwinkelig unter dreierlei spitzen und stumpfen Winkeln schneiden.

An klinorhombischen Krystallen findet man einfachen Blätterdurchgang parallel den Basis-, Quer- oder Längsflächen, oder parallel den Flächen eines Querhemidoma, — zweifachen parallel den Flächen eines Prisma oder eines Längsdoma, oder einer Hemipyramide, wobei die Flächen sich schiefwinkelig unter spitzen und stumpfen, sich zu 180° ergänzenden Winkeln schneiden.

An anorthischen Krystallen findet man einfachen Blätterdurchgang parallel den Basis-, Quer- oder Längsflächen, oder parallel den Flächen eines Hemiprisma oder Hemidoma, oder einer Viertelpyramide.

Häufig ist der Blätterdurchgang nur einer Krystallgestalt parallel, es können aber auch Spaltungsflächen gleichzeitig zweien oder mehr Krystallgestalten parallel sein, und es ist dann der mehrfache Blätterdurchgang als solcher zu bestimmen. Dies erleichtert die Verschiedenheit der Spaltungsflächen, indem nur die denselben Krystallflächen parallelen gleich sind. Lassen sich daher an einem Krystalle verschiedene Blätterdurchgänge finden, so giebt man die Zahl und die Art derselben an. Verschiedene Blätterdurchgänge desselben Krystalles, oder Blätterdurchgänge verschiedener Krystalle werden auch nach dem Grade der Vollkommenheit unterschieden, wozu die Ausdrücke: sehr vollkommen, vollkommen, ziemlich vollkommen, deutlich, unvollkommen, undeutlich, unterbrochen, in Spuren, versteckt spaltbar, dienen. *K.*

Blättererde, blätterige Weinsteinerde s. Essigsaures Kali.

Blättererz s. Blättertellur.

Blätterkies nannte Meinecke einen Eisenkies, welcher im Moor von Dölau unweit Halle sich an Schilfrohrstängeln abgesetzt fand und wahrscheinlich dem Markasit zugehörte [1]). *K.*

Blätterkohle s. Schwarzkohle.

Blätterschiefer s. Schiefer bituminöser.

Blättertalg s. Talg.

Blättertellur, Blättererz, Nagyagit, Nagyager Erz, pyramidaler Eutom-Glanz, Graugolderz, Tellurblei, Elasmose, *Tellure natif auro-plombifère*, *Black-Tellurium* heisst wegen des Tellurgehaltes und wegen des Vorkommens in blätterigen Krystalloiden ein ziemlich seltenes Mineral, welches quadratisch krystallisirend tafelartige Krystalle bildet, die selten aufgewachsen und deutlich sind, sondern meist eingewachsen oder zu blätterigen Aggregaten verwachsen vorkommen. Sehr vollkommen spaltbar parallel den Basisflächen, die dünnen Blättchen biegsam. Schwärzlich bleigrau, metallischglänzend, undurchsichtig, Strich schwarz, specif. Gewicht = 6,8 bis 7,2, Härte = 1,0 bis 1,5, milde. Vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmelzbar, dampfend, die Kohle gelb und weiterhin weiss beschlagend, zuletzt ein Goldkorn hinterlas-

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXVIII, S. 56.

send; im Glasrohre erhitzt schweflige Säure und ein weisses Sublimat gebend; in Salpetersäure unter Abscheidung von Chlorblei und Schwefel auflöslich. Die wesentlichen Bestandtheile sind Blei, Gold, Tellur und Schwefel [1]), deren Verhältnisse schwankend sind und nach den neuesten Untersuchungen Schönleins' [2]) zu der Formel (Pb, Au). $(Te, S)_2$ führen.

Es findet sich auf Gängen zu Nagyag und Offenbanya in Siebenbürgen, auch soll es reichlich zu Whitehall bei Friedrichsburg in Virginien vorkommen [3]), daselbst mit Molybdänglanz verwechselt worden sein. *K.*

Blätterzeolith s. Stilbit.

Blakëit nannte J. D. Dana ein Salz aus Coquimbo, welches, nach J. H. Blake [4]), 41,37 Schwefelsäure, 26,79 Eisenoxyd, 1,05 Thonerde, 0,30 Talkerde, 0,82 Kieselsäure, 29,40 Wasser enthält und nach dem Umkrystallisiren Octaëder bildet. *K.*

Blanc d'Espagne, Schminkweiss, Perlweiss, syn. für das *Magisterium bismuthi*, s. Salpetersaures Wismuthoxyd.

Blanc fix, Permanentweiss [5]). Unter diesem Namen kommt ein feuchter Teig von amorphem schwefelsauren Baryt seit einigen Jahren im Handel vor. Zur Darstellung des Salzes wird gewöhnlich der natürliche Schwerspath durch Glühen mit Kohle reducirt, das Schwefelbarium in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und durch Schwefelsäure als ein schwefelsaures Salz gefällt. Oder man löst Witherit (natürlichen kohlensauren Baryt), der bis jetzt aber nur in England in grösserer Menge gefunden ist, in verdünnter Salzsäure, und fällt die Lösung wie die des Schwefelbariums. Kuhlmann benutzt den Witherit, um die bei der Sodafabrikation durch Wasser nicht absorbirten Salzsäuredämpfe oder die aus den Schwefelsäurekammern entweichenden Salpetersäuredämpfe aufzunehmen, und fällt dann die Salzlösungen mit Schwefelsäure. In grösserer Menge stellt er das zur Gewinnung von Blanc fix nöthige Chlorbarium aus dem rückständigen Manganchlorür von der Chlorbereitung dar, indem er es mit Kohle und Schwerspath glüht, die Masse mit Wasser auslaugt, wobei Schwefelmangan zurückbleibt, während Chlorbarium sich löst; diese Lösung wird durch Zusatz von etwas Manganchlorür von überschüssigem Schwefelbarium, oder umgekehrt durch Zusatz von Schwefelbarium von etwaigem Mangangehalt befreit. Die reine Lösung von etwa 1,21 specif. Gew. oder 24 bis 25° B. wird mit verdünnter Schwefelsäure von 1,26 bis 1,27 specif. Gew. oder 30° B. Dichtigkeit vollständig gefällt; die auf dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, Salzsäure von 6° B., wird abgezogen, der Niederschlag, das Permanentweiss, ausgewaschen und nach dem Abtropfen auf einem Sackfilter in den Handel gebracht.

---

[1]) Klaproth's Beiträge, Bd. III, S. 32; Schweigg. Journ. Bd. XXXV, S. 409; Annal. de chim. et de phys. T. LI, p. 150; Kenngott's Uebers. 1856 — 1857, S. 179. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 166; Kenngott's Uebers. 1853, S. 125. — [3]) Kenngott's Uebers. 1850 — 1851, S. 143. — [4]) Journ. Bost. Soc. Nat. Hist., Dana Min. III. edit. 447 (Kenngott's Uebers. 1854, S. 19). — [5]) Gombertz: Dingler's polyt. Journ. Bd. CXL, S. 77; Wagner's Jahresber. d. chem. Technol. 1856, S. 115. Kuhlmann: Compt. rend. de l'acad. T. XLVII, p. 403; Annal. de chim. et phys. [3.] T. LIV, p. 396; Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 60.

Wagner schlägt vor, den schwefelsauren Baryt als Nebenproduct darzustellen, indem die frisch bereitete Lösung von Schwefelbarium bei der Stearinkerzenfabrikation zur Verseifung des Fettes verwendet wird, wobei sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas Barytseife bildet, bei deren Zersetzung mit Salzsäure, Fettsäure und Chlorbarium erhalten wird. Es wäre hier wesentlich, dass das Schwefelbarium kein Polysulfuret enthielte, weil sich sonst leicht Schwefel haltende Fettsäure bilden könnte, die zur Kerzenfabrikation durchaus unbrauchbar wäre.

Der Niederschlag, in einer oder der andern Weise dargestellt, wird durch Decantiren ausgewaschen, bis er vollkommen frei von Säure ist, und dann in der Luft so weit abgetrocknet, bis er einen weichen Teig darstellt, der sich leicht mit Wasser verdünnen lässt. Es ist wesentlich, dass der Teig nicht zu trocken ist, weil die Farbe sonst an Deckkraft und Feinheit verliert, und sich nicht so gut im Wasser vertheilt.

Das Blanc fix ist ein fester Teig, der etwa 30 bis 32 Proc. Wasser enthält; er kommt feucht in den Handel, weil das Salz einmal ausgetrocknet sich nicht mehr so fein vertheilen liesse, wie im feuchten Zustande. Das Permanentweiss ist blendend weiss, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, und wird nicht verändert durch Einfluss von Luft, Licht, Säuren, selbst von Schwefelwasserstoff und anderen Gasen. Es findet eine sehr ausgedehnte Anwendung als Wasserfarbe bei der Tapeten-, Buntpapier- und Kartenfabrikation, es wird hier mit Leimlösung in mehreren dünnen Schichten über einander aufgetragen; es übertrifft auch an Farbe und Glanz das Bleiweiss, und kommt dabei in seiner Deckkraft dem reinsten Kremserweiss am nächsten, hat vor diesem aber den Vortheil der Unveränderlichkeit an Licht und Luft und des wohlfeileren Preises, dazu noch ein niedrigeres specifisches Gewicht, so dass es bei gleichem Gewicht eine grössere Fläche deckt. Bei der Anwendung für Tapeten hat das Permanentweiss noch den Vortheil, dass es für sich schon, wie auch nach Zusatz von Glanzpräparat (Talk), durch die Bürste einen sonst unerreichbaren Satinglanz annimmt, welcher der Feuchtigkeit widersteht. Als Zusatz zu anderen Farben ist es besonders wegen seiner Neutralität und chemischen Indifferenz geeignet, indem es deshalb die Primitiv-Farbentöne durchaus ungeändert lässt. Hierbei zeigt sich ein Unterschied zwischen dem aus Witherit und dem aus Schwefelbarium dargestellten Blanc fix. Ersteres soll schöneren Glanz haben, und einmal ausgewaschen säurefrei bleiben; letzteres soll nach vollständigem Auswaschen bei längerem Stehen wieder säurehaltend werden, daher dann das Bindemittel und etwa beigemengte Farben zersetzen; die Ursache soll darin liegen, dass der aus Schwefelbarium dargestellte Niederschlag, weil die Lösung auch immer Doppelt-Schwefelbarium enthielt, $^1/_4$ bis 1 Proc. Schwefelmilch beigemengt enthält, welcher Schwefel durch Oxydation an der Luft langsam in Schwefelsäure übergeht, wodurch die Farbe dann sauer wird. Bei aus kohlensaurem Baryt dargestelltem Weiss findet eine solche Einmengung begreiflich nicht statt; sie lässt sich aber auch bei der andern Fabrikationsmethode vermeiden, wenn die Schwefelbariumlösung zuerst mit Salzsäure gekocht und die vollständig geklärte Lösung mit nicht überschüssiger Schwefelsäure gefällt wird; die über dem Niederschlage stehende Lauge enthält nur freie Salzsäure und kann zum Zersetzen einer neuen Portion von Schwefelbarium dienen.

Das Permanentweiss wird ausser in der Tapeten-, Karten- und Glanzpappefabrikation auch als Zusatz zur Papiermasse, um das gebleichte Zeug weisser und schwerer zu machen, verwendet; es dient als Zusatz zu den Farben, die dem Wasserglas zugesetzt werden, wie Zinkweiss, Kreide u. s. w., namentlich um die gegenseitige Zersetzung dieser Farben mit Wasserglas zu verlangsamen. Der künstliche schwefelsaure Baryt geht aber auch selbst allmälig mit dem Wasserglas eine innige Verbindung ein, und ein Gemenge der Farbe mit Zinkweiss und Wasserglas erlangt eine grosse Festigkeit und Adhärenz. Die Anwendung des Blanc fix ist, weil diese Farbe erst seit einigen Jahren in den Handel gekommen, eine beschränkte, es ist aber unzweifelhaft, dass sie in vielen Fällen noch vortheilhaft verwendet werden kann, für Anstreicher, Zimmermaler, Stuccaturarbeiter u. s. w., so z. B. auf glatter Kalk- oder Gypswand mit leichter Leimung einige Mal dünn aufgetragen und dann mit einer dichten Bürste oder Leinenballen abgerieben, soll eine schneeweisse haltbare Glanzfläche erhalten werden, welche einem Lackanstrich auf Holz nicht nachsteht. Es wird in Deutschland namentlich in Cöln, Mannheim, Heilbronn, Würzburg u. s. w. fabricirt; in grösster Ausdehnung wird es von Kuhlmann in Lille fabricirt, der täglich 2000 Kilogrm. erzeugt; Kuhlmann hat sich auch besondere Verdienste um die Anwendung dieser Farbe erworben. *Fe.*

Blanchinin nennt Mell ein aus der *China blanca* dargestelltes Alkaloid, dessen Existenz weitere Bestätigung bedarf.

Blanquette wird die bei Aigues-Mortes durch Einäschern von *Salsola Tragus* und *S. Kali* erhaltene rohe Soda genannt, geringer als die Barilla.

Blaps obtusa. Dieses Insekt enthält (nach Hornung und Bley [1]) einen rothen Farbstoff, fettes und flüchtiges Oel, Harz, Ameisensäure, Harnsäure, Chitin, Wachs u. a. Bestandtheile.

Blase, Vesica, Destillirblase, s. unter Destillation.

Blasenkupfer, *blistered copper*, heisst das aus dem Schwarzkupfer durch Rösten und Umschmelzen erhaltene Rohkupfer, weil es auf der Oberfläche und selbst im Innern blasig ist (s. Bd. IV, S. 707).

Blaseöfen, Bauernöfen, niedere 2 bis 7 Fuss hohe Schachtöfen, welche früher wohl zum Ausschmelzen der Eisenerze angewendet wurden. Auch die Blauöfen wurden als Blaseöfen bezeichnet.

Blasenoxyd, schwefelhaltender seltener Bestandtheil der Harnsteine s. Cystin oder Cysticoxyd.

Blasenstahl, *acier poule, ac. poursoufflé, blistered steel*, heisst der durch Cämentation von weichem Eisen erhaltene, mit Blasen bedeckte Rohstahl (s. Stahl unter Eisen).

Blasensteine oder Harnsteine s. Concretionen, thierische.

Blasensteinsäure, syn. Harnsäure.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 257.

Blasentang, *Fucus vesiculosus*, ein stellenweise blasenförmig aufgetriebener Tang, enthält, wie Stenhouse annimmt, 1 bis 2 Proc. Mannit; er enthält, nach Krüger und Gaulthier de Claubry auch Spuren Jod. John will darin eine eigenthümliche Säure gefunden haben.

Blasrohr s. Löthrohr.

Blattblau, Blau der Blätter, Anthokyan, Cyanin[1]). Mit diesem Namen bezeichnet man den blauen Farbstoff der blauen Blumen, und wohl auch jenen anderer blau gefärbter Pflanzentheile, wie der Beeren, mancher Wurzeln, Knollen u. dergl. Bei dem höchst lückenhaften Zustande unserer Kenntnisse über diese Farbstoffe lässt es sich übrigens gegenwärtig durchaus nicht entscheiden, ob sie alle identisch sind.

Der blaue Farbstoff der Blumen, von Clamor Marquart Anthokyan und von Fremy und Cloëz Cyanin genannt, ist in den blauen Blumenblättern der Kornblumen, Veilchen, Iris (*I. pumila* und *I. germanica*), nach Marquart aber auch in den rothen, braunen und schwarzen Blumen, und zwar im Zellsafte gelöst enthalten. Um ihn zu isoliren, behandelt man die betreffenden Blumenblätter nach Fremy und Cloëz mit kochendem Alkohol, der sich alsbald blau färbt, während die Blumenblätter farblos werden. Die blaue alkoholische Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, entfärbt sich allmälig, und wird bräunlichgelb, was Fremy und Cloëz einer Reduction des Farbstoffes durch den Alkohol zuschreiben. Wird nämlich die Lösung an der Luft verdunstet, so nimmt sie, vorausgesetzt dass sie nicht bereits zu lange gestanden hatte, ihre blaue Färbung wieder an. Wird der Verdampfungsrückstand mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine fett- oder harzähnliche Substanz ab, während der Farbstoff in Lösung geht. Man fällt dieselbe mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wäscht den schön grünen Niederschlag mit viel Wasser aus, und zersetzt ihn hierauf, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, den Farbstoff gelöst haltend, verdampft man vorsichtig im Wasserbade, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf, und versetzt die alkoholische Lösung mit Aether, wodurch das Cyanin in bläulichen Flocken gefällt wird.

Die Eigenschaften des so dargestellten Blattblaus oder Cyanins sind nach Fremy und Cloëz folgende: Unkrystallisirbare in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Masse, welche durch reducirende Agentien, wie schweflige, phosphorige Säure u. a., auch durch Alkohol entfärbt wird, unter dem Einflusse des Sauerstoffs aber ihre ursprüngliche blaue Farbe wieder erlangt. Säuren und saure Salze färben das Cyanin sogleich roth, Alkalien grün. Mit Basen, wie Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd, bildet es in Wasser unlösliche grün gefärbte Verbindungen. Nach einer Angabe würde die durch Säuren z. B. durch Salzsäure geröthete Lösung des Cyanins durch hineingestelltes Zink

---

[1]) Clamor Marquart Die Farben der Blüthen, Bonn 1835. — E. Fremy u. Cloëz Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXV. p. 249; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 269. — E. Filhol, Compt. rend. T. XXXIX, p. 194; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 79. — Martens, Instit. 1855, S. 168; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855. S. 657.

farblos, nehme man aber das Zink wieder heraus, in Berührung mit der Luft allmälig wieder blau.

Auch die rosarothen und rothen Blumen sollen ihre Farbe dem Cyanin verdanken, welches in ihrem Zellsafte durch die Gegenwart einer freien Säure geröthet enthalten ist. Hieraus würde sich die Beobachtung erklären, dass manche während des Aufblühens rothe Blumen, später eine blaue und beim Verwelken auch wohl grüne Farbe annehmen. Es würde nämlich diese Veränderung, wie wir sie bei mehreren Boragineen und Malven bemerken, durch das Zurücktreten der freien Säure oder durch die Zersetzung einer stickstoffhaltigen Materie unter Ammoniakbildung bedingt sein.

Nach den übereinstimmenden Ansichten von Cl. Marquart und Martens soll in den blauen Blumen das Cyanin oder Anthokyan von einem gelben Farbstoff begleitet sein, und nach Ersterem würde der blaue Farbstoff aus dem gelben durch Wasserentziehung sogar erst entstehen. Doch sind diese Ansichten durch das Experiment nicht hinreichend gestützt, um irgend welche positive Geltung beanspruchen zu können.

Das Verhalten des Blattblaus gegen Säuren und Alkalien macht diesen Farbstoff zur Bereitung von Reagenspapieren sehr geeignet. Gewöhnlich wendet man dazu den mit Alkohol bereiteten Auszug aus den Blumen der *Iris pumila* oder *Iris germanica* an. Namentlich ist derselbe auch zum Färben der Glaubersalzlösung bei dem Experimente der Elektrolyse der Salze dem sonst wohl auch vorgeschlagenen Veilchensyrup bei weitem vorzuziehen. *G.-B.*

Blatterstein s. Variolit.

Blattgelb, Xanthophyll[1]). Mit diesem Namen bezeichnet Berzelius den gelben Farbstoff der herbstgelben Blätter. Sowohl über die Bildung desselben, als auch über seine chemische Natur ist noch sehr wenig oder nichts festgestellt, denn die darüber angestellten Untersuchungen sind nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft grösstentheils unbrauchbar. Berzelius hat die eingehendsten Versuche über das Blattgelb angestellt, und wählte dazu das rein citronengelbe herbstliche Laub von *Pyrus communis*. Aus diesem wurde der gelbe Farbstoff durch Digestion mit starkem Weingeist bei abgehaltener Luft, Abdestilliren von $^4/_5$ des Weingeistes, und langsames Erkaltenlassen des Rückstandes, in Verbindung mit etwas Harz und Fett in Gestalt gelber schmieriger Körner erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde er, um das Fett zu entfernen, mit schwacher Kalilauge digerirt, und das grösstentheils ungelöst bleibende Blattgelb in kaltem Alkohol aufgelöst, der ein festes Fett zurückliess. Doch gesteht Berzelius selbst, dass es ihm trotz mannigfaltiger Versuche nicht gelang, das Blattgelb vollkommen frei von einem hartnäckig anhängenden flüssigen und festen Fett zu erhalten.

---

[1]) Macaire-Princep, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVIII, p. 415. — Poggendorff, Annal. Bd. XIV, S. 516. — Trommsd. Neu. Journ. Bd. XVIII, [2.] S. 226. — Clamor Marquart, Die Farben der Blüthen, Bonn 1835. — Berzelius, Annal. d. Chem. Bd. XXI, S. 257 bis 262. — Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 422. — Mulder's Physiolog. Chem. übers. v. Kolbe, Bd. I, S. 272 ff. — Phipson, Compt. rend. T. XLVII, p. 153 et p. 912.

So wie Berzelius es darstellte, ist das Blattgelb eine schmierige gelbe, ihrem Charakter nach zwischen fettem Oel und Harz stehende Masse, welche schon bei 40° C. schmilzt, und beim Erkalten zu einer durchscheinenden gelben Masse erstarrt. Es kann nicht unzersetzt verflüchtigt werden, liefert bei der trockenen Destillation ein bräunliches Oel, ist in Wasser unlöslich, nicht gerade leicht löslich in Alkohol, in reichlicher Menge löst es sich aber in Aether, nach dessen Verdunsten es durchscheinend gelb zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten als körnige krystallinische Masse ab. Aetzkali löst es in geringer Menge, kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen es gar nicht auf.

Bei Gegenwart von Wasser der Luft und dem Lichte ausgesetzt, wird das Blattgelb vollkommen gebleicht und in ein Fett verwandelt, welches in Alkohol schwer löslich ist, und aus der gesättigten heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in weissen Flocken sich ausscheidet. Die alkalische Lösung wird durch Luft und Licht gebleicht, und Säuren schlagen daraus das Blattgelb in blassgelben Flocken nieder. Auch in den grünen Blättern ist eine geringe Menge Blattgelb enthalten und bleibt zurück, wenn das Blattgrün in Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht aufgelöst wird.

Es versteht sich von selbst, dass diese Angaben kaum mehr sind, als einige Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen, deren nächste Aufgabe es wäre, festzustellen, welche die näheren Bestandtheile des unter dem Namen Blattgelb zusammengefassten Gemenges sind, und in welcher Beziehung sie zu den eigentlichen ihrer Constitution nach erforschten Fetten stehen.

Ueber die Entstehung des Blattgelbs bei dem Gelbwerden der Blätter im Herbste fehlt es uns nicht an Ansichten und Meinungen, wohl aber an festgestellten Thatsachen und verwerthbaren Beobachtungen. Während Macaire-Princep, hauptsächlich gestützt auf die von ihm gemachte Beobachtung, dass das Laub im Herbst aufhört Sauerstoff zu entwickeln, und umgekehrt Sauerstoff einsaugt, annimmt, dass durch die Einwirkung des Sauerstoffs sich im Laube eine Säure bilde, die dasselbe zuerst gelb und dann roth färbe, und die Behauptung aufstellt, dass diese Säure durch Alkali wieder weggenommen werden könne, wonach sich das Laub wieder grün färbe, — und während auch Clamor Marquart eine ähnliche Theorie aufstellt, stellt Berzelius die Möglichkeit einer solchen Zurückverwandlung des Blattgelbs in Blattgrün nach seinen Versuchen entschieden in Abrede, und ist der Meinung, dass die Veränderung der grünen Farbe der Blätter in Gelb in einer Umsetzung des Blattgrüns in Blattgelb beruhe, die eine Folge der durch die Kälte veränderten Organisation der Blätter sei. Mulder dagegen glaubt schliessen zu dürfen, dass die herbstliche Färbung der Blätter durch eine chemische Veränderung des Blattgrüns durch das Licht bewirkt werde, ohne dass irgend eine Function der Pflanze daran Antheil nehme. Diese chemische Veränderung beruhe ferner nicht auf einer durch das Licht bewirkten Oxydation, sondern vielmehr auf einer Desoxydation des Blattgrüns durch Assimilation von Wasserstoff und Ausscheidung von Sauerstoff. Phipson, der das von Buchner jun. entdeckte Rhamnoxanthin, einen harzartigen schön gelben krystallisirbaren Farbstoff aus den Zweigen von *Rhamnus frangula* und *Rh. catharticus* näher studirte, fand, dass es, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, von Goldgelb

in ein wunderschönes Smaragdgrün übergeht. Diese Färbung dauert aber nur wenige Augenblicke, und um die Färbung zu conserviren, muss die Säure sogleich decantirt werden. Dauert die Einwirkung derselben fort, so geht die schöne grüne Farbe in eine purpurrothe über. Verdünnt man mit Wasser, so nimmt die Lösung wieder die gelbe Farbe des ursprünglichen Farbstoffs an.

Phipson fand später, dass das Rhamnoxanthin sehr viele Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem Xanthophyll oder Blattgelb zeige, ohne gerade mit demselben identisch zu sein. Das Blattgelb verhält sich nämlich gegen concentrirte Schwefelsäure wie das Rhamnoxanthin. Phipson prüfte eine grosse Menge herbstgelber Blätter von den verschiedensten Bäumen. Alle verhielten sich gegen concentrirte Schwefelsäure gleich. In diese Säure eingetaucht, nahmen sie alsbald eine schöne smaragdgrüne Färbung an. Auch hier verwandelt sich die grüne Farbe sehr rasch, wenn sich die Säure erwärmt, oder länger wie ein paar Augenblicke einwirkt. Sie geht dann in ein dunkles Braun, ähnlich dem der Humussubstanzen, über. Phipson fand ferner, dass wenn man grüne Blätter mit concentrirter Schwefelsäure in obiger Weise behandelt, sich die grüne Farbe in das das herbstliche Laub charakterisirende Gelb verwandelt, bei längerer Einwirkung aber geht die gelbe Farbe in dasselbe Smaragdgrün über, welches die herbstgelben Blätter bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zeigen, endlich schon nach wenigen Secunden geht auch diese Farbe in Humusbraun über.

Verschieden von dem Gelb der herbstlichen Blätter scheint das Gelb der gelben Blumen, das sogenannte Anthoxanthin, zu sein (vergl. Blumengelb). *G.-B.*

Battgold, *Feuille d'or, leaf or beaten gold.* Die Verwandlung von Gold und Silber in sehr feine Blättchen, sowie auch des Kupfers und der verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zink und Zinn geschieht von den sogenannten Kupferschlägern bei allen diesen Metallen und Legirungen in ziemlich gleicher Weise. Man giesst dieselben in flache Streifen oder Zainen, glüht dieselben und walzt sie unter öfterem Ausglühen zu Streifen von etwa ½ Linie Dicke und 1 Zoll Breite, zerschneidet diese alsdann in 1½ Zoll lange Stücke, legt 24 davon auf einander und schmiedet sie auf einem glatten Amboss mit flachem Hammer zu quadratischen Platten von 2 Zoll Seitenlänge aus. Hierauf werden dieselben zwischen doppelte Lagen von Kalbfellpergament gelegt, das mit Talkpulver eingerieben ist. Der dadurch gebildete 56 Goldblättchen enthaltende Stoss wird oben und unten mit etwa 20 Pergamentblättern von 4 Zoll Seitenfläche bedeckt, zwischen ein Paar Pergamentstreifen gewissermaassen in Kreuzband gepackt, auf eine geschliffene Marmorplatte gelegt und mit polirten Hämmern von convexer Stirnfläche und 5 bis 14 Pfund Schwere bei 2 bis 4 Zoll Durchmesser bearbeitet. Der schwerste Hammer findet zuletzt Anwendung. Von Zeit zu Zeit wird nachgesehen, ob alle Blättchen gleichmässig bearbeitet, nicht zerrissen sind und die Grösse der Pergamentzwischenlagen erreicht haben. Die einzelnen Blättchen werden alsdann in vier gleiche Theile zerschnitten, von neuem einzeln zwischen Pergament gepackt und wie vorher geschlagen, indem man nur die Hälfte des Metalls, also die doppelte Anzahl an Blättchen wie früher, in ein Packet zu-

sammennimmt. Haben sie auch hier sich bis an den Rand der Zwischenlagen ausgestreckt, so nimmt man sie aus diesen und ersetzt dieselben, nachdem man wieder jedes Goldblättchen mit einem dünnen geraden Messer auf einem mit Leder übergezogenen Kissen geviertheilt hat, durch Goldschlägerhaut (s. Bd. III, S. 676), und fährt wie vorher mit dem Schlagen fort, legt öfter um und vollendet so die Arbeit. Die Blättchen werden dann zwischen mit Talk geglättetes braunrothes Papier gelegt, was durch Reflex die Farbe erhöht.

Der Abfall, die zerrissenen Blättchen u. s. w. werden mit Honig zerrieben als Malergold (s. Bd. V, S. 73) verkauft, oder die stärkeren auch wohl wieder eingeschmolzen. Er beträgt auch bei guter Arbeit immer etwa die Hälfte der angewandten Menge. Zu den feinsten Blättchen muss reines Gold genommen werden, um jedoch verschieden farbiges, grünes, rothes Gold auflegen zu können, werden auch Silber- und Kupferlegirungen in üblicher Weise geschlagen.

Mit Gold plattirte Silberblättchen verfertigt man, indem auf dünne Silberplatten noch dünnere Goldplatten heiss aufgewalzt und diese dann wie reines Gold ausgeschlagen werden. Man nennt sie Franzgold.

V.

Blattgold, unechtes, Goldschaum, Dutch-Gold. Kupferreiche Zinklegirungen, etwa 11 Thle. Kupfer auf 2 Thle. Zink, dienen zur Anfertigung von feinen goldähnlich aussehenden, sehr dünnen Blättchen, die wie das echte Blattgold zur Vergoldung durch Aufkleben benutzt werden. Die Abfälle davon dienen zur Darstellung von sogenanntem Bronzepulver. *V.*

Blattgrün, Chlorophyll [1]). Die Blätter und andere Pflanzentheile verdanken ihre grüne Farbe einem eigenthümlichen Farbstoff, der nach den Untersuchungen von H. Mohl in dem Inhalte der Pflanzenzelle entweder in Gestalt von Körnchen oder in der einer grünen Gallerte vorkommt; die Chlorophyllkörnchen enthalten immer einen Kern, der nach der Behandlung der Körnchen mit Alkohol farblos zurückbleibt und aus Amylum besteht, ein Umstand, der für die Bildung des Chlorophylls und für die Erklärung der Sauerstoffausscheidung durch die Pflanzen bedeutungsvoll ist.

Das Chlorophyll war bis in die neueste Zeit vielfach Gegenstand von chemischen Untersuchungen, allein die Zahl dieser Untersuchungen steht mit dem Standpunkte unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand keineswegs im richtigen Verhältnisse, vielmehr haben alle Untersuchungen bisher nur dazu gedient, zu beweisen, dass es bisher nicht gelungen ist den Farbstoff rein darzustellen, denn das, was man als Chlorophyll

---

[1]) Macaire-Princep, Annal. de chim. et de phys. [2] T. XXXVIII, p. 415. — Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 516. — Clamor Marquart, Die Farben der Blüthen, Bonn 1835. — Hope, Instit. 1837, S. 197, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 269. — Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 257. — Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 422, ebendas. Bd. XXVII, S. 296. — Preisser, Journ. de pharm. T. V, p. 191 u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 129. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 478. — Verdeil, Compt. rend. T. XXXIII, p. 689, T. XLI, p. 588; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 187, Bd. LXVII, S. 254. — M. Schultze Compt. rend. T. XXXIV, p. 683. — Harting, Pogg. Annal. Bd. XCVI, S. 543. — H. Mohl, Annal. d. Sc. nat. Bot. T. IX, p. 150.

isolirt und beschrieben hat, ist ebenso wenig unverändertes Blattgrün, als das von uns isolirte Hämatin unverändertes Blutroth ist.

Die ausführlichste Untersuchung des Blattgrüns rührt von Berzelius her, Mulder hat dieselbe wiederholt, und natürlich dieselben Resultate erhalten, weil er dabei genau das von Berzelius befolgte Verfahren einhielt. Berzelius wählte zu diesen Versuchen die Blätter von *Sorbus Aria*, Mulder Wein-, Syringa-, Pappelblätter, und Gras.

Berzelius unterscheidet drei Modificationen des Blattgrüns, nämlich:

1. Blattgrün aus frischen Blättern,
2. Blattgrün aus getrockneten Blättern,
3. dunkelgrünes Blattgrün.

1. Blattgrün aus frischen Blättern. Man erhält diese Modification, indem man die frischen Blätter in einem Verdrängungsapparate mit Aether erschöpft, die ätherische Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, den sich bildenden Absatz von dem flüssig Bleibenden trennt, ersteren mit Alkohol auswäscht, bis er anfängt sich gelblich zu färben, die weingeistige Lösung zur Trockne verdunstet, und den Rückstand aufs Neue mit heissem Alkohol behandelt, wobei sich beim Abkühlen eine grosse Menge einer wachsartigen Materie ausscheidet. Die grüne alkoholische Lösung abermals zur Trockne verdampft, hinterlässt einen Rückstand, der mit starker Salzsäure behandelt wird, wobei das Chlorophyll in Lösung geht. Man filtrirt, und vermischt das Filtrat mit Wasser, wodurch das Chlorophyll gefällt wird. Man wäscht es mit kochendem Wasser aus, löst es in concentrirter Kalilauge auf, verdünnt mit Wasser, und übersättigt die schön grasgrüne Lösung mit Essigsäure, wodurch das reine Chlorophyll (das Chlorophyll von Mulder) in grünen Flocken gefällt wird.

Nach dem Trocknen stellt dieses Blattgrün eine dunkelgrüne amorphe erdige Masse dar, die sich zu einem grasgrünen Pulver zerreiben lässt. Es schmilzt nicht bei 200° C., zersetzt sich bei höherer Temperatur, und verändert sich an der Luft nicht. Im Wasser ist es unlöslich, löslich, jedoch leichter im feuchten als im trockenen Zustande, in Alkohol. Die alkoholische Lösung des feuchten Blattgrüns besitzt eine grasgrüne, die des getrockneten eine ins Blaue ziehende Farbe. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt ein dunkelgrüner erdiger Rückstand. Durch Wasser wird es aus der alkoholischen Lösung grösstentheils gefällt. Der Aether verhält sich gegen Blattgrün dem Alkohol sehr ähnlich.

Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte mit prächtig grüner Farbe, durch Wasser findet Fällung statt, mit Schwefelsäure erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht löst das Blattgrün mit tief smaragdgrüner Farbe, und hinterlässt es beim Verdunsten in gelinder Wärme unverändert. Bei der Auflösung in Salpetersäure bleibt meist ein geringer gelber fettiger Rückstand, welcher Blattgelb ist (s. d.) und dem Blattgrün hartnäckig anhängt. Aus der salzsauren Lösung wird das Blattgrün durch Wasser in feinen Flocken gefällt, auch durch kohlensauren Kalk lässt es sich daraus ausscheiden.

Concentrirte Essigsäure löst in der Kälte nur wenig Blattgrün, in der Siedhitze erhält man eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher es durch Wasser ebenfalls gefällt wird.

Von den kohlensauren und ätzenden Alkalien, so wie von Ammoniak wird das Blattgrün mit schön grüner Farbe aufgelöst, und

aus seinen alkalischen Lösungen durch Essigsäure in grossen beim Durchsehen schön smaragdgrünen Flocken gefällt. Beim Verdunsten in gelinder Wärme setzen die alkalischen Lösungen, wenn das Alkali ein fixes war, eine Verbindung des letzeren mit Blattgrün ab, die in Wasser löslich ist, und welcher das Blattgrün durch Alkohol nicht entzogen werden kann. Aus der ammoniakalischen Lösung dagegen wird es beim Verdunsten unverändert abgeschieden. Von Kalk- und Barytwasser wird es aus seinen Lösungen gefällt, von Fetten, fetten Oelen und Terpentinöl mit grüner Farbe aufgelöst.

Von Alaunlösung wird das Blattgrün mit schön grüner Farbe gefällt, und auf mit Alaun gebeizter Wolle in der Siedhitze mit der schön grünen Farbe der Blätter befestigt. Baumwolle aber wird unter gleichen Umständen nur grünlich gefärbt.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in alkoholischen Lösungen des Blattgrüns einen grasgrünen Niederschlag, der durch Kochen mit kohlensaurem Kali nur theilweise zersetzt wird, wenn er noch feucht in Alkohol gelöst wird. Das trockene giebt mit Bleizucker einen dunklen Niederschlag.

Die ätherischen Lösungen des Blattgrüns, längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, werden gelb, und hinterlassen nach dem Verdunsten einen Rückstand, der ganz mit Blattgelb oder Xanthophyll übereinstimmt, auch reducirende Agentien, namentlich Wasserstoff im *status nascens*, färben die Chlorophylllösungen gelb. Eine salzsaure Auflösung von Blattgrün bei Abschluss der Luft mit Zink zusammengebracht, verliert ihre grüne Farbe vollständig und wird gelb. Beim Verdunsten der gelben Flüssigkeit an der Luft, färbt sie sich aber allmälig wieder grün. Diese Versuche sind in so fern wichtig, als sie darauf hinzudeuten scheinen, dass das Gelbwerden der Blätter im Herbste auf einer Zersetzung des grünen Farbstoffes mit Hinterlassung eines gelben, oder vielleicht auch auf einer Umwandlung des Blattgrüns in Blattgelb durch einen Reductionsprocess beruht (s. Blattgelb).

Leitet man durch die salzsaure Auflösung des reinen Blattgrüns Chlorgas, so wird sie entfärbt, und es scheiden sich weisse Flocken ab, diese, so wie das Gelöst Bleibende bestehen aus einer fett- oder wachsähnlichen Materie (Mulder), woraus Mulder den Schluss zieht, dass das in den herbstgelben Blättern in reichlicher Menge vorkommende Wachs durch eine chemische Veränderung des Blattgrüns durch Licht und Luft gebildet werde.

Bei der trockenen Destillation liefert das Blattgrün ein farbloses Oel, ein rothes, nicht krystallinisches Sublimat und ein dunkel gefärbtes Oel, während eine poröse Kohle zurückbleibt.

2. Blattgrün aus getrockneten Blättern. Das Blattgrün, welches man aus getrockneten Blättern erhält, indem man dieselben mit Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht behandelt, und aus der salzsauren Auflösung das Blattgrün durch kohlensauren Kalk fällt, ist auch in dem flüssig Bleibenden, nach dem Abdestilliren des Aethers bei der Darstellung der ersten Modification, so wie auch in dem bei dem Auswaschen mit Alkohol erhaltenen festen Rückstande enthalten. Wird letzterer in Aether aufgelöst, mit dem flüssig Gebliebenen vereinigt und Salzsäure hinzugefügt, so bilden sich zwei Schichten, eine Wachs enthaltende gelbe Aetherschicht, und eine saure grüne. Die letztere lässt nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalk Blattgrün fallen, welches sich in Salz-

säure mit Hinterlassung eines schwarzgrünen Rückstandes, eben der dritten Modification, oder des dunkelgrünen Balttgrüns auflöst. Beim Neutralisiren der Lösung mit Kreide fällt nun das Blattgrün mit gelblichgrüner Farbe nieder, während sich zuvor die grüne Flüssigkeit blau färbt.

Das so dargestellte Blattgrün, aus getrockneten Blättern oder aus frischen gewissermassen als Zersetzungsproduct der ersten Modification erhalten, ist in Alkohol mit blauer, ins Purpurrothe ziehender Farbe löslich, in Aether mit rothblauer, in concentrirter Essigsäure mit tief dunkelblauer, und in Schwefelsäure und Salzsäure mit schön grüner Farbe. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Wasser nur unvollständig gefällt. Mit Alkalien bildet es Lösungen von dem Farbenton getrockneter Blätter. Auch mit Alaun gebeizte Wolle erhält davon die Farbe des trockenen Laubes.

3. Dunkelgrünes Blattgrün. Diese Modification bleibt bei dem Auflösen der zweiten Modification in Salzsäure als schwarzgrüner Rückstand zurück. Im getrockneten Zustande ist sie schwarz und spröde, und lässt sich leicht pulvern. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, und lässt sich dann wie Wachs kneten. In Salzsäure ist sie so gut wie unlöslich, löst sich aber in Schwefelsäure und kochender Essigsäure mit braungrüner Farbe, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt. In Weingeist und Aether so wie in Alkalien löst sie sich mit tiefgrüner Farbe. Es ist möglich, dass diese Modification sich nur in dunkel gefärbten Blättern, wie die des Elsebeerbaumes *Crataegus Aria*, findet, welche Berzelius zu seinen Versuchen benutzte.

Die elementare Zusammensetzung des Blattgrüns ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, und namentlich nur eine Modification, die erste, von Mulder analysirt. Mulder fand bei einer Analyse des aus Pappelblättern dargestellten Chlorophylls: Kohlenstoff 55,5, Wasserstoff 4,8 Stickstoff 6,7, und darnach Sauerstoff 33,0, und berechnete daraus die Formel $C_{18} H_9 N O_8$. Da er aber selbst auf diese Formel keinen Werth legt und angiebt, die Analyse mit einer geringen Menge Substanz ausgeführt zu haben, so ist Analyse und Formel nicht verwerthbar, am wenigsten dazu, um mit Mulder daraus den Schluss zu ziehen, dass das Chlorophyll ein indigoartiger Körper, und das durch Wasserstoff in *statu nascenti* entfärbte ein Hydrür des grünen sei.

In neuerer Zeit sind von Verdeil Angaben über die Natur des Chlorophylls gemacht, die das Interesse der Chemiker und Physiologen im hohen Grade erregten. Nach einer vorläufigen Mittheilung seiner Versuche wäre nämlich das Chlorophyll ein Gemisch aus einem vollkommen farblosen krystallisirbaren Fett, und einem Farbstoff, der die grösste Uebereinstimmung mit dem Farbstoffe des Blutes zeigte, und wie dieser eine grosse Menge Eisen enthielte. Um diesen reinen Farbstoff zu isoliren, fällt Verdeil die alkoholische Auflösung des (wie dargestellten?) Blattgrüns mit wenig Kalkmilch in der Kochhitze; die Auflösung wird farblos, der Kalk hält allen Farbstoff zurück, während das Fett im Alkohol gelöst bleibt. Man behandelt den Kalk mit Salzsäure und Aether, welch letzterer den grünen Farbstoff löst, der über der chlorcalciumhaltigen Flüssigkeit eine grüne Schicht bildet. Durch Verdampfen des Aethers erhalte man den Farbstoff rein.

Obgleich aber Verdeil diese vorläufigen Angaben bereits 1851 gemacht hat, so ist er doch bis auf den heutigen Tag nähere Belege für dieselben schuldig geblieben, so dass es gegenwärtig nicht rathsam ist, auf dieselben, bevor sie controlirt sind, zu viel Gewicht zu legen.

Sind unsere Kenntnisse über das Chlorophyll selbt noch ziemlich mangelhaft, so wissen wir über seine Bildung und über seine Verwandlungen noch weniger Positives, und es lässt sich nicht erwarten, dass wir über diese Verhältnisse eher ins Klare kommen, als bis die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Modificationen des Chlorophylls und seine eigenthümliche chemische Natur festgestellt sein werden. Auf die mikroskopischen Untersuchungen H. Mohl's sich stützend, nimmt Mulder an, dass das Chlorophyll unter dem Einflusse des Lichtes aus Amylum sich bilde, indem er dabei hervorhebt, dass man in den grünenden Pflanzentheilen ohne Ausnahme Amylum antreffe, und nur jener Theil amylumhaltiger Wurzeln, welcher dem Lichte ausgesetzt sei, grün werde, während mit dem Verschwinden der grünen Farbe im Herbste auch das Amylum verschwinde. Wenn es gleich richtig ist, dass die meisten Pflanzen bei Abschluss des Sonnenlichtes kein Blattgrün erzeugen und eine weisse und gelbliche Färbung annehmen, so ist doch andererseits wieder zu berücksichtigen, dass viele Kryptogamen bei fast gänzlichem Abchluss von Licht und Luft gedeihen, und grünen Farbstoff in reichlicher Menge erzeugen. Ebenso findet man im Inneren vieler Hölzer die schönste grüne Farbe in der Markröhre und unter der Epidermis. Das was die früheren Beobachter, wie Pelletier, Caventou, de Candolle, Macaire-Princep, Clamor Marquart unter der Bezeichnung Chlorophyll verstanden, ist nach den Beobachtungen von Berzelius, Mulder und Verdeil ein Gemenge von Wachs oder fettähnlicher Materie und Farbstoff; da nun diese beiden Stoffe immer zusammen vorkommen, und bei dem Gelbwerden der Blätter im Herbste das Wachs in grösserer Menge sich vorfindet, so liegt es nahe, einen genetischen Zusammenhang derselben anzunehmen. Mulder lässt auch das Wachs aus Amylum entstehen, und dabei eine grosse Menge Sauerstoff frei werden, dieser Sauerstoff werde zum Theil dazu verwendet, um das Chromogen des Chlorophylls, das farblose Chlorophyll, in grünes zu verwandeln, ähnlich wie aus weissem Indigo durch Sauerstoffaufnahme blauer entstehe. Da aber das Chlorophyll stickstoffhaltig ist, so muss auch sein Chromogen Stickstoff enthalten, wenn dieses nämlich durch blosse Sauerstoffaufnahme in Chlorophyll übergehen soll. Es muss daher, nach Mulder's Ansicht, bei der Umsetzung des Amylums in Wachs eine stickstoffhaltige Verbindung auftreten, die gleichzeitig mit der Wachsbildung in Chlorophyll oder sein Chromogen umgesetzt wird. Auch nach Preisser entsteht das Blattgrün aus einer farblosen Flüssigkeit durch Oxydation. Werden grüne Blätter zerstampft, der ausgepresste filtrirte Saft mit Bleioxydhydrat behandelt und die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher sich im Sonnenlichte grüne Flocken ausscheiden. Dieses Verhalten wurde auch schon von Berzelius beobachtet. (Ueber den Uebergang des Chlorophylls in Blattgelb beim Gelbwerden der Blätter im Herbste vergl. den Artikel Blattgelb).

Nach Schultze wäre der grüne Farbstoff einiger Polypen, Turbellarien und Infusorien (*Hydra viridis*, *Vortex viridis*, *Mesostomum viridatum*, *Dersotomum coecum*, *Stentor polymorphus*, *Ophrydium versatile*,

Bursaria vernalis) mit Chlorophyll identisch, wofür wenigstens das Resultat der von Salm-Horstmar, Stockes und Harting angestellten mikroskopischen Analyse des Chlorophylls und des grünen Farbstoffs der Algen und Infusorien sprechen würde. Harting fand, dass zwischen diesen Farbstoffen kein wesentlicher optischer Unterschied besteht, dass rein dargestelltes Chlorophyll, in Salzsäure gelöst, sich von den grünen Pflanzenfarben in mehrfacher Hinsicht optisch unterscheidet, und das Verhalten der letzteren zum Theil auf Rechnung der dem Chlorophyll beigemengten fremdartigen Substanzen zu setzen sei.

Dagegen will Verdeil aus den Artischoken und mehreren anderen Pflanzen aus der Familie der Synanthereen einen von dem Chlorophyll verschiedenen Farbstoff dargestellt haben, welcher sich dem Lo-kao oder Chinesischen Grün, einem von Persoz [1]) untersuchten grünen Farbstoff, der in China zur Färbung von Baumwollenzeugen verwendet werden soll, ähnlich verhalte. Er würde nach der Art seiner Entstehung dem Indigo sehr nahe stehen. Nach einer neueren Mittheilung von Verdeil [2]) wäre dieser grüne Farbstoff vorzugsweise in den Blüthenköpfen enthalten, und zwar in reichlicherer Menge bei in heissen Klimaten wachsenden Pflanzen. Die fleischigen Theile noch nicht aufgebrochener Distel- und Artischokenköpfe sind farblos, und geben beim Kochen mit Wasser oder durch Auspressen einen farblosen Saft, der sich an der Luft nicht verändert. Durch Zusatz einer geringen Menge von Alkali oder Kalkwasser aber fängt er bald an, von oben her grün zu werden, und schüttelt man die Flüssigkeit mit Luft, so wird sie dunkelgrün. Ueberschuss von Alkali ändert die Farbe in gelbgrün, fügt man aber etwas Essigsäure zu, so geht sie in blaugrün über. Alaun, Bleizucker und Zinnoxydulsalze schlagen aus der Lösung grüne Lacke nieder. Zinnoxydsalze geben einen gelben Niederschlag, und färben auch die bereits erzeugten grünen Lacke gelb. Durch Zersetzung des in Alkohol vertheilten Bleisalzes mit Schwefelsäure erhält man eine grüne Auflösung des Farbstoffs, der aus der letzteren durch Aether niedergeschlagen werden kann. Der getrocknet gelblich-braune Niederschlag zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, und hinterlässt nach dem Verbrennen wenig Asche. Er enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

In Wasser und Säuren ist dieser Farbstoff unlöslich, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalien. In alkalischem Wasser löst er sich zu einer grünen Flüssigkeit, durch einen Ueberschuss von Säuren wird seine Farbe in roth verwandelt, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön rother Farbe. *B-G.*

Blattkohle s. Braunkohle.

Blattroth, Erythrophyll [3]). Man versteht unter dieser Bezeichnung den rothen Farbstoff der im Herbste roth werdenden Blätter. Versuche darüber sind von Berzelius und Wittstein angestellt worden.

Berzelius stellte das Blattroth dar, indem er die roth gefärbten Blätter von *Cerasus* und *Ribes rubrum* mit Alkohol auszog, den Auszug

---

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 558. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 442. — [3]) Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 262; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 19. — Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 422. — Wittstein, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. Bd. II, S. 161. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 564.

abdestillirte und das hierbei sich abscheidende Harz und Fett von der rothen Flüssigkeit trennte. Er vermischte letztere mit Wasser, und setzte so lange Bleizuckerlösung zu, als der grasgrüne Niederschlag nach einigen Augenblicken noch eine graubraune Farbe annahm. Veränderte sich die Farbe des Niederschlages nicht mehr, so wurde filtrirt, und nun das Filtrat vollständig mit Bleizucker ausgefällt. Der schön grasgrüne Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung im luftleeren Raume verdunstet.

So dargestellt, hat das Blattroth eine dunkel-blutrothe Farbe, ist löslich in Wasser und Alkohol, und seine Auflösung in Wasser verwandelt sich beim Verdunsten an der Luft in einen hellrothbraunen Absatz. Mit Basen verbindet es sich zu rothbraunen Verbindungen, Bleisalze aber fällen es aus seinen Auflösungen mit schön grüner Farbe, welche sich an der Luft nicht verändert, wenn der Farbstoff von Pflanzensäuren und einem bräunlichen Extractivstoffe frei war. Die Auflösung des Blattroths, zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, giebt einen grünen Niederschlag, während die Flüssigkeit blasser roth wird. Dies scheint zu beweisen, dass die ursprüngliche Farbe des Blattroths eine rothe, und nicht etwa eine durch freie Säure in Roth verwandelte blaue ist.

Aus den Früchten von *Cerasus* und *Ribes nigrum* stellte Berzelius einen mit obigem wahrscheinlich identischen Farbstoff dar. Berzelius machte überhaupt darauf aufmerksam, dass alle Bäume und Sträucher, deren Blätter im Herbste roth werden, auch rothe Früchte tragen, so *Sorbus aucuparia*, *Prunus cerasus*, *Ribes rubrum*, *Berberis vulgaris*, die blauen Trauben u. a. m. Berzelius ist deshalb der Ansicht, dass der rothe Farbstoff in Blättern und Früchten ein und derselbe ist.

Wittstein verwendete zu seinen Versuchen die herbstrothen Blätter des wilden Weinstocks, *Vitis hederacea*. Nach ihm ist der färbende Bestandtheil derselben ein rother, zur Classe der Gerbstoffe gehörender adstringirend bitterer Farbstoff, den er Cissotannsäure nennt, und in Verbindung mit Bleioxyd durch Digestion der Blätter mit Alkohol, Vermischen der Tinctur mit Wasser, Abdestilliren des Weingeistes, Trennung der rothen Flüssigkeit von einer während der Destillation sich ausscheidenden Harzmasse, Abdampfen der ersteren, Lösung des dunkel kermesbraunen Rückstandes in Wasser, wobei ein kermesrother pulveriger Rückstand bleibt, und Fällung der wässerigen Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd darstellte. Je nachdem er nach der Fällung mit Bleizucker Essigsäure zusetzte oder nicht, erhielt er einen grasgrünen oder hellfarbigen Niederschlag, der immer stickstoffhaltig war. Der Stickstoff ist aber, nach Wittstein, darin in der Form von Ammoniak enthalten. Aus der Analyse des grasgrünen, ohne Zusatz von Essigsäure erhaltenen Bleiniederschlages leitet er die sehr complicirte Formel $11\,PbO \,.\, 6\,(C_{20}H_{12}O_{16}) + NH_3$ ab. Die Analyse des Bleiniederschlages, welcher unter Zusatz von Essigsäure erhalten wurde, führte zur Formel $6\,(PbO \,.\, C_{20}H_{12}O_{16}) + NH_3$, und es wäre demnach die Formel der wasserfreien Cissotannsäure $C_{20}H_{12}O_{16}$.

Der bei der Darstellung der Cissotannsäure, und zwar bei dem Auflösen des Rückstandes der alkoholischen Lösung derselben in Wasser zurückbleibende kermesrothe pulverige Körper, wäre nach den Resultaten der Analyse mehrerer Bleiverbindungen: $C_{52}H_{28}O_{25}$, und könnte aus der Cissotannsäure dadurch entstehen, dass zu 3 Aeq. der letzteren 1 Aeq. Sauerstoff tritt, und 8 Aeq. Kohlensäure nebst 8 Aeq. Wasser austreten.

2*

Wie nach diesen Angaben, nach denen diese Substanz ein Zersetzungsproduct der sogenannten Cissotannsäure wäre, sie Wittstein selbst unlösliche oder modificirte Cissotannsäure nennen mag, ist schwer begreiflich; denn seit wann bezeichnet man in der Chemie ein Zersetzungsproduct eines Körpers als eine Modification desselben? Nach Wittsein wäre die Cissotannsäure ein unmittelbares Zersetzungsprodukt des Blattgrüns unter dem Einflusse des Sonnenlichtes; ein kleiner Theil des Stickstoffs des Blattgrüns bliebe mit der Cissotannsäure in der Form von Ammoniak verbunden, der grösste Theil des Stickstoffs des zersetzten Blattgrüns aber sättige in der Form von Ammoniak die freie Weinsäure der Blätter, und daher komme es, dass die letzteren während der Periode des Ueberganges ihrer Farbe von Grün in Roth, wie Wittstein gefunden, nicht mehr wie früher sauer schmecken.

G.-B.

Blattsilber, *Feuille d'argent*, *leaf-silver*, wird gewöhnlich aus reinem Silber gefertigt. Die Legirungen sind nicht dehnbar genug. Da aber das Silber sehr leicht anläuft, so verwendet man jetzt häufig dünn geschlagene Platinafolie, die zwar nicht ganz so dünn hergestellt werden kann, auch eine minder schöne Farbe als das reine Silber besitzt, aber metallisch blank bleibt. *V.*

Blattsilber, unechtes. Hierzu wird eine Legirung aus Zinn und Zink verwendet, wobei es vor allem auf die Reinheit des letzteren ankommt, da sonst die Legirung nicht dehnbar genug ist.

V.

Blattwachs, eine in den grünen Blättern neben Blattgrün enthaltene wachsartige, in Weingeist lösliche Masse (s. unter Blattgrün).

Bläue, nennt man die blauen Farben, welche verschiedenen Substanzen zugesetzt werden, um das Gelb zu decken und Weiss zu ergänzen; es werden hier die verschiedensten Farben benutzt, theils gelöste, theils ungelöste. Zum Bläuen von Kalkmilch wird Lackmus, zuweilen Ultramarin benutzt, bei der Papiermasse in neuster Zeit namentlich fast ausschliesslich Ultramarin, weniger passend Smalte; zum Bläuen der Wäsche dient zum Theil Ultramarin oder fein zerriebenes Berlinerblau, am besten Lösungen von Indigkarmin (s. d.).

Blau, abgezogenes, *bleu destillé*, nennen die Färber die reine Lösung von indigblauschwefelsaurem und indigblauunterschwefelsaurem Salz, welche so erhalten wird, dass man aus einer mit Wasser verdünnten Lösung von Indigo in Schwefelsäure durch Kochen mit Wolle die genannten Säuren niederschlägt (sie durch Wolle „abzieht“), und nach dem Auswaschen der Wolle sie mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak behandelt, wobei die Wolle schmutzig roth zurückbleibt. Die so erhaltene rein blaue Lösung, das abgezogene Blau oder Bläue dient zum Färben von Wolle und Seide; sie giebt reinere Farbentöne und einen schöneren Lüster als die Indigsolution unmittelbar. *Fe.*

Blau, Berliner s. Berlinerblau.

Blau, sächsisches s. Sächsisches Blau.

Blaubleierz nannte Werner wegen der blauen Farbe die

Pseudomorphosen des Bleiglanzes nach Pyromorphit, welche zum Theil schon ganz aus ersterem bestehen, oft aber noch im Inneren Pyromorphitmasse zeigen. *K.*

Blaueisenerde, Blaueisenerz, Blaueisenspath s. Vivianit.

Blaueisenerz syn. Blaueisenerde.

Blaueisenstein s. Krokydolith (1ste Aufl. Bd. IV, S. 628).

Blauerz hat man zuweilen verwitternden Eisenspath genannt, wenn er bläulich angelaufen oder überhaupt bläulich schwarze Farbe hat.

Blauholz s. Campeschenholz.

Blauholzblau s. unter Campeschenholz.

Blauholzroth, oder Hämatoxylin, der Farbstoff des Campeschenholzes (s. unt. d. Art.).

Blauküpe s. Indigküpe (1ste Aufl. Bd. IV, S. 23).

Blaumagneterz, Vignit, wurde ein im Jurakalkstein bei Vignes im Departement der Mosel in Frankreich vorkommendes grünlichblaues körniges Eisenerz genannt, dessen Körner durch ein gleichgefärbtes, aber in der Zusammensetzung verschiedenes Bindemittel cämentirt sind. Es ist meist matt, stellenweise metallisch glänzend, hat das specif. Gewicht = 3,7 und enthält, nach Karsten's Analyse [1], 41,1 Eisenoxyd, 29,9 Eisenoxydul, 11,9 Kohlensäure, 3,4 Phosphorsäure, 2,9 Wasser nebst unwesentlichen Mengen von Kieselsäure, Thonerde, Magnesia und Kalk. *K.*

Blauöl oder Kyanol, syn. Anilin.

Blauofen s. unter Schachtofen.

Blaupulver. Unter diesem Namen kommt im Handel ein bläulichgrünes Pulver vor, welches zum Blaufärben von Wolle dient. Es ist entweder pulverförmiges Ferridcyankalium (durch Behandeln von trockenem oder gelöstem gelben Blutlaugensalz mit Chlorgas, und bei Anwendung von gelöstem Salz durch nachheriges Eindampfen erhalten), oder es ist meistens ein Gemenge von gemahlenem rothen Blutlaugensalz mit Weinstein, Alaun und einer Zinnverbindung. Oft enthält es auch noch gelbes Blutlaugensalz beigemengt. *Fe.*

Blausäure s. Cyanwasserstoffsäure.

Blausäure, oxydirte, nannte Berthollet das flüchtige Chlorcyan, welches er bei Einwirkung von Chlor auf Blausäure erhielt.

Blausäure, trockene, unpassende Bezeichnung der wasserfreien Säure.

---

[1]) Karsten's Archiv f. Bergbau. Bd. XVI, S. 30. 1827.

Blausalz nennt man wohl die unreine Potasche, welche aus der letzten Mutterlauge des Ferrocyankaliums (Kaliumeisencyanür) durch Abdampfen und Glühen erhalten wird (s. unter Blutlaugensalz, gelbes).

Blauspath s. Lazulith.

Blaustein, Blauwerk, bläulich schwarzer durch Kohlenstoff gefärbter Kalk oder Anthrakonit.

Blaustoff, syn. Cyan.

Blau, Thénard's, zuweilen syn. Kobaltultramarin, und auch Leithner oder Leydener Blau genannt. Diese blaue Farbe wird nach Thénard's ursprünglicher Vorschrift so dargestellt, das man gefälltes, vollständig ausgewaschenes phosphorsaures Kobaltoxydul mit frisch gefällter gallertartiger Thonerde (1 Thl. des ersteren auf 1 bis 8 Thle. des letzteren, nach der zu erzielenden Farbennüance) mengt, das Gemenge scharf austrocknet, und dann in einem Tiegel bei allmälig gesteigerter Hitze rothglüht; nach dem Erkalten wird die Farbe fein gemahlen. Statt phosphorsaures Kobaltoxydul wendet man mit gleichem Erfolg arsensaures Salz an. In neuerer Zeit wird zur Darstellung der Farbe meistens ein Gemenge von reinem Kobaltoxydulhydrat und Thonerdehydrat genommen; die so erhaltene Farbe soll nach vielen Angaben dann als Kobaltultramarin oder Leithnerblau (s. d. A.) bezeichnet werden, während die aus dem phosphorsauren oder arsensauren Salze dargestellte Farbe als Thénard's Blau bezeichnet wird. Diese Farbe wird jetzt ungleich seltener als früher angewendet; sie ist beständig, verändert sich an Licht und Luft nicht, auch nicht bei Einwirkung von Hitze, oder durch Säuren und Alkalien; sie erscheint bei Tage sehr schön, bei Kerzenlicht dagegen violett wie alle Kobaltfarben. *Fe.*

Blei. *Plomp, Lead, Saturnus.* Atomgewicht = 103,57, Berzelius. Es kommt nur selten und in geringen Mengen im gediegenen Zustande vor [1]) (s. S. 33), am häufigsten mit Schwefel verbunden als Bleiglanz. An einzelnen Orten ist auch das Weissbleierz, kohlensaures Bleioxyd, häufig genug, um eine hüttenmännische Verarbeitung zu gestatten. Der Bleiglanz enthält fast immer grössere oder geringere Mengen von Schwefelsilber, meist auch Spuren von Gold, häufig kommt es mit vielen anderen Schwefelmetallen, und auch mit Spuren Selenblei gemengt vor. Tellurblei, sowie die Verbindungen des Bleioxydes mit Schwefelsäure, seleniger Säure, Phosphor-, Molybdän-, Scheel-, Vanadin- Chrom- und Arsensäure sind nicht massenhaft vorhanden, oft aber schön krystallisirt. In neuerer Zeit hat man das Blei in mehreren Mineralwässern [2]), im Meerwasser [3]), in Pflanzen und Thieren [4]), gefunden; das Vorkom-

---

[1]) Nöggerath, Zeitschr. d. deutsch. Geol. Gesell. Bd. VI, S. 674. u. Jahrb. d. Miner. 1856, S. 40; 1855. S. 837. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. C, S. 127. — Zerrenner, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 775.

[2]) Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 192. — [3]) Malaguti, Durocher, Sarzeaud, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 221.

[4]) Millon, Annal. de chim et phys. [3.] T. XXIII, p. 372 u. 508. — Cottereau, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 530 u. 612; 1853, 601. — Burin du Buisson, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 702.

men im Thierkörper im normalen Zustande möchte jedoch noch zweifelhaft sein.

Es ist nicht ganz leicht vollkommen reines Blei dazustellen; das im Handel vorkommende enthält fast immer Silber, Kupfer und Eisen, oft auch Antimon und Arsen, auch die käufliche Bleiglätte, sowie das Bleiweiss sind davon nicht frei. Die sicherste Methode, es ganz silber- und kupferfrei zu erhalten, ist, neutrales salpetersaures Blei darzustellen, die Lösung mit etwas in Wasser gelöstem Chlorblei zu versetzen, einige Tage stehen zu lassen, dann hell abzugiessen, abzudampfen, das Salz noch einmal umzukrystallisiren und seine heisse Lösung in eine Lösung von Oxalsäure in überschüssigem Ammoniak zu giessen. Letztere Lösung muss im Ueberschuss angewandt werden. Den getrockneten Niederschlag, der so dargestellt frei von salpetersaurem Salz ist (s. 1. Aufl. Bd. V, S. 789), vermischt man mit etwas Kienruss und erhitzt ihn in einem irdenen Tiegel langsam bis zum Schmelzen des Bleies.

Einfacher, aber nicht mit derselben Sicherheit jede Spur fremder Metalle ausschliessend, ist es, käufliches salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, mehrfach umzukrystallisiren, scharf zu trocknen und mit Kohle, oder besser mit schwarzem Fluss im hessischen Tiegel zu reduciren (s. Bd. I, S. 58).

Das reine metallische Blei hat eine bläulich weissgraue Farbe und viel Glanz. Wenn es bei nur eben genügender Temperatur geschmolzen und langsam abgekühlt wird, ist es sehr weich, je heisser es gegossen und je schneller es abgekühlt wird, desto härter erscheint es. Beim Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand zieht es sich sehr stark zusammen, so dass es die Formen, in welche man es giesst, nie vollständig ausfüllt. Seine Ausdehung beträgt bei der Erwärmung von 0^0 bis 100^0 C. nach Lavoisier u. Laplace $^1/_{351}$, nach Smeaton $^1/_{349}$ oder 0,002866 seiner Länge, nach Kopp ist die cubische Ausdehnung für 1^0 C. Temperatur, 0,000089.

Es krystallisirt in der Form von Octaëdern und findet sich so bisweilen in Hüttenproducten. Wenn man eine grössere Menge schmilzt und langsam abkühlen lässt, bis etwa die Hälfte erstarrt ist, dann die Decke durchstösst und das Flüssige abgiesst, so zeigen sich farrenkrautähnliche Krystallbildungen, wie beim Salmiak; Mongez erhielt vierseitige Pyramiden, Braunsdorf Octaëder, Hausmann [1]) hat nur Octaëder gefunden.

Das Blei färbt etwas ab, es giebt einen grauen Strich auf Papier, sein specif. Gewicht ist nach Kupffer 11,3306, fast dieselbe Zahl fand Berzelius für das gewöhnliche unreine Blei, für chemisch reines dagegen 11,445. Durch Hämmern läst es sich nur dann um ein Geringes verdichten, wenn es gefasst ist, so dass es nicht ausweichen kann. Frei gehämmert, vermindert sich dagegen das specif. Gewicht, warscheinlich durch Entstehung von Rissen. Es lässt sich leicht hämmern und walzen, minder gut zu Draht ziehen. (s. u.).

Die specifische Wärme bestimmte zuletzt Regnault [2]) zu 0,03065, Person zu 0,0308. Die Leitungsfähigkeit für Wärme ist nach Despretz 179,6, die des Goldes zu 1000 angenommen. Edm. Becque-

---

[1]) Hausmann, Abhandlg. d. K. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen, 4. als »Beiträge zur metall. Krystallkunde« bes. erschienen. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 268.

rel[1]) giebt die Leitungsfähigkeit für Elektricität zu 8,245 an, wenn die des ausgeglühten Silberdrahtes = 100 gesetzt wird.

Rudberg[2]) bestimmte den Schmelzpunkt zu 326° C., Kupffer zu 334° C., Person[3]) zuerst zu 332° C., dann zu 334° C., Creighton den Erstarrungspunkt zu 322°,25 C. Es findet dabei nicht wie beim Erstarren des Wismuths oder Zinns eine Temperaturerhöhung statt. Beim Erhitzen an der Luft beginnt das Blei bei Rothglühhitze unter Oxydbildung zu verdampfen; bei Abschluss der Luft kocht es erst bei vollem Weissglühen. Bei gewöhnlicher Temperatur läuft das Blei augenblicklich an feuchter Luft an, es bildet sich allmälig eine graue Schicht von Suboxyd, das aber fest an dem Blei haftet und daher vor weiterer Veränderung schützt, in absolut trockener Luft erhält es sich metallglänzend. Nach Regnault zersetzt Blei in der Weissglühhitze die Wasserdämpfe, die Temperatur scheint eben sehr hoch sein zu müssen. In lufthaltiges destillirtes Wasser gebracht, bildet sich sehr schnell weisses Oxydhydrat, ist Kohlensäure vorhanden, so entsteht basisch-kohlensaures Oxyd. Die Gegenwart mancher Salze verzögert die Einwirkung sehr. Bei Jahre langer Einwirkung von Luft und Wasser soll sich auch rothes Oxyd bilden.

Ueber die Oxydation und Löslichkeit des Bleies in Wasser sind bei der sanitätspolizeilichen Wichtigkeit des Gegenstandes, da oft Bleiröhren zur Leitung von Trinkwasser angewendet werden, viele Beobachtungen gemacht und veröffentlicht worden. Zum Theil hat man die Gefahr gänzlich zu läugnen versucht und behauptet, dass wenigstens für Wasser, welches schwefelsaure Salze gelöst enthalte wie das meiste Quellwasser, eine Aufnahme von Blei nicht zu fürchten sei, sondern dass nur davon freies Wasser, namentlich destillirtes und Regenwasser, das Blei leicht löse, besonders, wenn an einzelnen Stellen das Blei zugleich mit Wasser und Luft in Berührung bleibe. Gehalt an doppelt-kohlensaurem Kalk und Gyps vermindern die Löslichkeit, Chloride und viel freie Kohlensäure befördern dieselbe[4]). Die Anwendung bleierner Röhren zu Leitungen von Trinkwasser sollten jedoch nie gestattet sein, denn es besteht in der That kein Zweifel darüber, dass nicht nur weiches Wasser Blei aufzunehmen vermag, sondern auch Gyps und doppelt-kohlensauren Kalk enthaltendes Wasser, wenn es zugleich Ammoniaksalze, namentlich salpetersaures Ammoniak enthält, kann aus Bleiröhren so viel Blei lösen, dass es, ohne vorher concentrirt zu werden, von Schwefelwasserstoff gebräunt wird. Da nun in Städten z. B. es gar nicht selten ist, dass je nach dem Wasserstande die Brunnen bald viel, bald sehr wenig Ammoniaksalze enthalten, so zeigen sich oft plötzlich gefährliche Mengen von Blei in Wasser, welches Jahrelang durch dieselbe Leitung geführt wurde, ohne Blei in merklicher Quantität zu enthalten. Wenn Brunnenpfähle faulen, wenn neue eingesetzt werden, befördern sowohl die einen wie die anderen häufig die Löslichkeit des Bleies, indem sie dem Wasser einen grösseren Gehalt an organischen Materien ertheilen. Bleibleche an Holz, namentlich Eichenholzhirn-

---

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXX, S. 243. — [2]) A. a. O. Bd. LXXI, S. 460. — [3]) Ebendas. Bd. LXX, S. 300 u. Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 29. — [4]) Graham, Miller u. Hofmann, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 660. — Nevins u. Noad, ebendaselbst. — Horsford Dingler's polyt. Journ. Bd. CIV, S. 298; ferner Bd. LXXXVI, S. 78; Bd. XCV, S. 386.

enden anliegend, werden leicht ganz zerfressen [1]). Bei Filtration des Wassers durch Kohle, selbst durch Papier [2]) kann alles gelöste Blei abgeschieden werden, es ist dies aber kein Beweis, dass das Blei nur suspendirt sei, wie man wohl behauptet hat, sondern es ist die Flächenanziehung dieser Substanzen zu dem Blei, welche es zurückhält, daher hört ihre Wirkung bei fortgesetztem Filtriren mit der Zeit auf.

Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure greifen das Blei nur wenig an, weil die entstehenden Salze unlöslich sind und sich fest auf das Blei ansetzen. Heisse concentrirte Schwefelsäure greift es oberflächlich an, und ein Theil des gebildeten Bleioxyd löst sich, wird aber durch Verdünnung der Säure mit Wasser, grösstentheils als schwefelsaures Salz, abgeschieden. Setzt man zu bleihaltiger Schwefelsäure höhstens 1 Procent Salzsäure [3]), so entsteht sofort eine Trübung, welche, nach Bolley, aus Chlorblei besteht. Salzsäure, warm und im verdünnten Zustande, sowie viele andere Säuren lösen bei Luftzutritt das Blei rasch auf, das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure, jedoch darf dieselbe nur in verdünntem Zustande angewandt werden, weil in concentrirter Säure das entstehende Salz wenig löslich ist.

Aus seinen Lösungen kann man das Blei durch Metalle, welche sich positiv-elektrisch gegen dasselbe verhalten, leicht metallisch niederschlagen und zwar aus verdünnten Lösungen in Krystallblättchen, die aneinanderhaften, bisweilen sehr lang und gross werden und wie Verästelungen erscheinen; deshalb nennt man diese Bildung Bleibaum (*Arbor Saturni*). Wenn man 1 Thl. Bleizucker in 100 Thln. Wasser löst, $1^1/_2$ Thl. concentrirten Essig zusetzt, die Flüssigkeit filtrirt und ein blankes Zink- oder Kadmiumstäbchen so hinein hängt, dass es etwa 2 Zoll eintaucht, so erhält man an einem, vor Erschütterungen bewahrten Orte einen schönen, sehr glänzenden und ausgebreiteten Bleibaum. Wenn man auf eine concentrirte Lösung von neutralem salpetersauren oder essigsaurem Bleioxyd Wasser vorsichtig schichtet und ein Bleistäbchen eintaucht, so löst sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten Blei auf, und es scheidet sich Blei in kleinen glänzenden Krystallen aus, deren Vermehrung jedoch bald aufhört.

Schwefelsaures Bleioxyd, welches bei vielen Operationen als Nebenproduct gewonnen wird, kann auf nassem Wege leicht zu Metall reducirt werden, wenn man dasselbe etwa 1 Zoll dick auf eine Zinkplatte im feuchten Zustande aufstreicht, eine zweite Zinkplatte darauf legt und das Ganze in etwas geneigter Stellung in Kochsalzlösung taucht; man wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus; die aus kleinen Bleiblättchen bestehende Masse hat man Bleischwamm genannt, sie lässt sich durch kräftiges Zusammenpressen in biegsame Tafeln verwandeln. Sie eignet sich zum Abformen mancher Gegenstände. Im stark verdichteten Zustande oxydirt dieses Blei sich nicht viel mehr als gegossenes, ungepresst aber zieht es rasch Sauerstoff an und die ganze Masse geht in Suboxyd über, so dass Quecksilber kein Blei mehr auszuziehen vermag. Die Masse zerfällt dann beim Druck zu einem grauen Pulver. Bolley wischte etwas zusammengepressten Bleischwamm einmal mit einem fettigen Lappen ab; kurze Zeit darauf war derselbe durch Absorption von Sauerstoff so

---

[1]) Ebelmen, Dingler's polyt. Journ. Bd CXXI, S. 40. — [2]) Yorke, Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 157 u. 307. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 267; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 113; daraus Liebig u. Kopp, Jahresber. 1853, S. 680 u. 1854, S. 738.

heiss geworden, dass man ihn nicht mehr in der Hand halten konnte, und völlig in Suboxyd verwandelt. Zur Fabrication von Bleiweiss möchte sich der Bleischwamm ganz vorzüglich eignen [1]).

In der Technik findet das Blei vielfache Anwendung, namentlich in Form von Platten und Röhren, besonders weil es durch Schwefelsäure schwierig angegriffen wird. Die Bleche verfertigt man, indem man möglichst weiches Blei im geschmolzenen, aber nicht überhitzten Zustande auf eine dicke Sandsteinplatte von möglichst feinem Korne giesst, welche mit einem Rande von hölzernen oder eisernen Leisten versehen ist, nach denen sich die erforderliche Dicke richtet. Das Blei darf nur so heiss sein, dass es hineingetauchtes Papier bräunt, aber nicht entflammt. Man erhält diese Temperatur mit Sicherheit, wenn man in das geschmolzene Blei so lange Bleistücke wirft, als sie sich noch schnell auflösen. Die gegossenen Platten werden dann auf 6 bis 7 Fuss breiten Walzen zu der gewünschten Dünne gestreckt. Aus so dargestellten Bleiplatten, von denen der preussische Quadratfuss 5 bis 7 Pfund wiegt, stellt man die Bleikammern für die Schwefelsäurefabrication, so wie Siedepfannen und dergleichen her, indem man dieselben mit Hülfe des Wasserstoffgebläses zusammenlöthet. In der Herstellung dieser Kammern hat man in neuester Zeit grosse Vervollkommnung eingeführt, dahin gehört besonders, dass man auch die Seitenwände in horizontaler Lage, und zwar von aussen löthet; ersteres erleichtert die Arbeit, letzteres gestattet, vorkommende Reparaturen von aussen zu bewerkstelligen, ohne in die Kammer gehen zu müssen. Man verfährt dabei folgendermaassen: Die Bodenplatten werden, nachdem die Ränder scharf gerade geschnitten und mit dem Schaber von Oxyd befreit sind, scharf auf einander gelegt. Durch Daraufleiten der Wasserstoffgasflamme, welche durch eingeblasene Luft angefacht wird, schmelzen die Ränder, und ein Tropfen eines in die Flamme gehaltenen Bleistreifens läuft damit zusammen und verbindet, indem man gleicher Weise die ganze Fuge behandelt, zwei Platten zu einer. Dann wird ein provisorischer Fussboden von Dielen gelegt und darauf die zur einen Seitenwand bestimmten Platten in gleicher Weise gelöthet. Hierauf legt man die Balken des Kammergerüstes auf das Blei, jedoch so, dass kein Balken eine Naht deckt und vereinigt die Balken zu dem Gerüst, löthet die Bleilappen an das Blei, nagelt sie dann an das Gerüst und hebt nun die ganze Seitenwand mit einem Male senkrecht auf. Ebenso verfährt man nach einander mit den drei anderen Seitenwandungen. Es ist klar, dass dazu die Kammern breiter als hoch sein müssen. Alles Beuteln der Platten wird dabei völlig vermieden und eine in jeder Beziehung solidere Ausführung erlangt. Die Löthnahten laufen senkrecht.

Dünnere Platten werden durch kleinere Walzen hergestellt und wenn sie sehr dünn werden sollen, mit dem Holzhammer ähnlich wie Zinnfolie ausgeschlagen. Das Blei zum Einpacken des Schnupftabacks, welches jetzt meist gewalzt wird, goss man früher immer auf in Rahmen stark ausgespannte Leinwand, die man mit Kreide, welche mit Eiweiss angerührt war, bestrichen hatte. Die ähnlichen Platten, welche die Chinesen zur Verpackung des Schnupftabacks verwenden, fertigen sie, indem sie einen glatt geschliffenen Ziegelstein mit Papier überziehen,

---

[1]) Tromsdorff u. Herrmann, Dingler's polyt. Journ. Bd. CI, S. 75. — Bolley ebendas. Bd. CXVI, S. 358.

das geschmolzene Blei darauf giessen und rasch einen zweiten ähnlichen Stein darauf drücken.

In neuerer Zeit verfertigt man viele mit Zinn plattirte Bleifolien, theils um die nachtheilige Wirkung des leicht oxydirbaren Bleies auf die darin verpackten Gegenstände zu beseitigen, theils um glänzende Folien zu erhalten, die billiger als Zinnfolien sind. Diese werden dann mit Lasurfarben bedruckt, mit durchsichtigem Firniss überzogen, und liefern prachtvolle Tapeten. Das Verfahren ist einfach. Eine dicke Bleiplatte wird ganz blank geschabt, auf eine etwas grössere und dünne Zinnplatte gelegt, die Ränder der letzteren aufgebogen, das Blei, wenn es auf beiden Seiten plattirt sein soll, auch noch auf der anderen Seite mit einer Zinnplatte bedeckt und das Packet nun gewalzt und, wenn nöthig, mit dem Holzhammer zu Folie geschlagen [1]).

Früher stellte man die Bleiröhren ohne Naht dar, indem man einen dicken Bleicylinder über einen eisernen Kern goss und über einen Kern durch Zieheisen ähnlich wie Draht zog. Jetzt werden alle diese Röhren gepresst. Man füllt einen starken gusseisernen Kasten oder Cylinder mit geschmolzenem Blei. Derselbe hat eine Oeffnung von dem Umfang der zu bildenden Röhre, in welche ein concentrischer Kern hineinragt, der die Dicke der Wandung bestimmt [2]). Wird nun das Blei durch Niederdrücken des oberen Bodens des Cylinders gepresst, so sucht es durch die im unteren Boden befindliche ringförmige Oeffnung zu entweichen, die stets so kalt gehalten wird, dass nur erstarrtes Metall daraus hervortreten kann. Auf diese Weise werden sehr schnell beliebig lange Röhren jeder Dimension gefertigt. Auch diese Röhren werden bisweilen mit einem dünnen Ueberzug von Zinn versehen [3]), der jedoch stets sehr unvollkommen ist und eher die Lösung von Blei in dazu geeigneten Flüssigkeiten befördert als verhindert.

Das Verfertigen von Bleidraht ist bei der geringen Cohäsion des Bleies (ein Draht von 0,1 Zoll Durchmesser reisst schon bei 30 Pfund Belastung) schwierig und die feineren Nummern sind verhältnissmässig sehr theuer. Poulet [4]) in Paris liefert jedoch viele Sorten nach einem geheim gehaltenen Verfahren preiswürdig. Dünner Bleidraht dient zum Anbinden besonders in Kellern, feuchten Räumen, zu elektrischen Leitungen u. s. w., aus dickem Draht presst man in eigenen Maschinen sowohl die runden als die Spitzkugeln für Schiessgewehre, weil gegossene Kugeln meist poröse Stellen oder gar Höhlungen im Inneren zeigen, oder die Form nicht vollständig füllen, so dass ihr Schwerpunkt nicht in der Mitte liegt und ein richtiger Schuss damit nicht zu erreichen steht.

Bleischrot wird aus Blei gefertigt, dem man etwas Arsen (0,3 bis 0,8 Proc.) zusetzt, weniger dem Hartblei als reinem Blei, aber selbst ganz weiches Blei verträgt nicht über $1^1/_2$ Proc. Arsenzusatz, sonst erstarren die Tropfen linsenförmig. Bei zu geringem Arsenzusatz platten sich die Körner auf einer Seite ab, bei Zinngehalt werden sie länglich. In Deutschland pflegt man neun, in England zwölf Grössen von Schrot zu fertigen. Man schmilzt das Blei in eisernen Kesseln, setzt nach und nach das Arsen oder auch arsenige

[1]) Betts, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXX, S. 362 und Bd. CXXV, S. 156.
[2]) Weem's neue Maschinen. Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 170.
[3]) Stirling, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 363.
[4]) Poulet, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 154.

Säure zu, schäumt die Bleiasche ab, drückt diese auf die auf einem Thurm oder Schacht aufgestellten, aus gleichmässig durchlochten, halbkugelförmigen Sieben bestehenden Schrotformen und giesst dann löffelweise das geschmolzene Blei auf. Je feiner die Löcher der Siebe, desto feiner das Schrot, wenn auch nicht gleichmässig. Die gröberen Sorten bedürfen eines Falles von 150 Fuss, die feinsten von höchstens 90 Fuss, um genügend erkaltet in einem untergesetzten, halb mit Wasser gefüllten Gefässe aufgefangen zu werden. Man sortirt die getrockneten Körner durch Siebe, wirft sie auf eine sehr wenig geneigt gestellte Tafel, die horizontale seitliche Stösse erhält, wodurch die runden Körner herabrollen, die fehlerhaft geformten liegen bleiben. Zuletzt werden die Schrotkörner durch Umlauf in einer Trommel mit etwas Graphitpulver geschliffen. Man rechnet auf 2 Procent Abgang bei dieser Fabrication.

Sehr gesucht sind die von einigen Fabriken in neuester Zeit gelieferten, mit Blei überzogenen Bleche und andere Gegenstände von Eisen, aber noch wenig verbreitet. Die Fabricationsmethode ist nicht genau bekannt und die veröffentlichten [1]) Verfahrungsweisen sind nicht die in Rheinpreussen benutzten und genügenden. *V.*

Blei. Bestimmung und Erkennung. Das Blei ist sehr leicht von anderen Metallen zu unterscheiden und zu trennen. Die fast gänzliche Unlöslichkeit seiner schwefelsauren Verbindung, die Schwerlöslichkeit des Chlorbleies in kaltem Wasser, die bedeutend grössere Löslichkeit desselben in siedendem Wasser und die Eigenschaft, beim Erkalten der heiss gesättigten wässerigen Lösung in langen weissen Nadeln anzuschiessen, seine Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff sowohl aus sauren wie neutralen und basischen Lösungen als schwarzbrauner Niederschlag, seine leichte Reduction auf Kohle vor dem Löthrohr aus allen Verbindungen bei Zusatz von Soda, der in der Oxydationsflamme sich bildende, in der Hitze braunrothe, beim Erkalten schön citrongelbwerdende Anflug, die Weichheit, Farbe und abfärbende Eigenschaft des reducirten Kornes — sind alle sehr charakteristische Kennzeichen.

Das durch Fällung der löslichen Bleisalze mit Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelblei ist in verdünnten kalten Säuren, in Alkalien, Schwefelalkalimetallen und Cyankalium unlöslich. Kochende concentrirte Salpetersäure löst es, indem sich viel Schwefel abscheidet, wenn man nicht rothe rauchende Säure erwärmt angewandt hat, zugleich wird aber Schwefelsäure gebildet, die mit einem Theile des Bleioxyds als weisses Pulver niederfällt. Bleilösungen in einem Ueberschuss starker Mineralsäure werden erst nach Sättigung oder Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Gegenwart eines Uebermaasses von Salzsäure entsteht zuerst ein rothbrauner Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei, der jedoch durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig in schwarzes Schwefelblei übergeführt wird, es wird hierbei aber nicht alles Blei ausgefällt, sondern ein Theil bleibt auch nach längerer Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff in Lösung [2]).

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 354; Bd. CXXX, S. 155; Bd. CXXXIII, S. 104. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 371; daraus Liebig u. Kopp's, Jahresber. 1856, S. 720.

Concentrirte Lösungen von Bleisalzen geben beim Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag, derselbe unterscheidet sich von Silberchlorid dadurch, dass er sich an dem Lichte nicht schwärzt, von viel heissem Wasser gelöst wird, aber nicht von Ammoniak, welches ihn unverändert lässt und nicht schwärzt wie das Quecksilberchlorür.

Schwefelsäure fällt, selbst wenn die Lösungen verdünnt sind, fast alles Blei, namentlich bei Anwendung eines Ueberschusses der verdünnten Schwefelsäure, weil darin das schwefelsaure Blei noch weniger als in Wasser löslich ist. In Salpetersäure ist es nicht unlöslich und von Kalilauge wird es ebenfalls gelöst; von kohlensauren Alkalien namentlich von anderthalb-kohlensaurem Ammoniak wird es vollständig in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt.

Chromsaures Kali giebt mit Bleilösungen einen sehr intensiv gelben Niederschlag, der von freiem Kali leicht, von verdünnter Salpetersäure nur schwierig gelöst wird.

Wenn Blei in geringer Menge mit viel Wismuth gemengt aufzufinden ist, schmilzt man eine Probe mit Soda und Borax vor dem Löthrohr, um Zink und Eisen, welche vorhanden sein könnten, zu entfernen, und legt das Korn auf befeuchtetes basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. Wenn Blei zugegen, entstehen sehr bald baumförmige Auswüchse von reducirtem Wismuth.

Wenn nur Blei- und Alkalisalze in einer Lösung vorhanden sind, so bestimmt man dasselbe am besten durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak. Die Lösung muss neutral oder schwach alkalisch sein. Den getrockneten Niederschlag erhitzt man in einem tarirten unbedeckten Porcellantiegel, wodurch er in Bleioxyd verwandelt wird. Die Oxalsäure lässt sich, nach Pearson [1]), zur Trennung von Wismuthoxyd anwenden, indem man die gemischte Lösung mit Oxalsäure übersättigt und aufkocht, wo alles Bleioxyd gefällt werde. Statt mit Oxalsäure kann man auch durch kohlensaure Ammoniaklösung, der man etwas kaustisches Ammoniak zugesetzt hat, das Blei aus Lösungen, die daneben nur Alkalisalze enthalten, fällen, es darf nur kein doppelt-kohlensaures Ammoniak zugegen sein, weil darin der Niederschlag nicht ganz unlöslich ist. Beide Niederschläge muss man sorgfältig von dem Filter trennen, zuerst dieses bei möglichst gutem Luftzutritt in dem Tiegel verbrennen und dann erst das Salz zuschütten und glühen, weil durch die Kohle des Filters Blei reducirt werden könnte.

Will man das Blei als schwefelsaures Salz wiegen, so muss man die Lösung, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, fast zur Trockne verdampfen, den Rückstand, falls er nicht reines schwefelsaures Blei ist, mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswaschen und zuletzt glühen. Man erhält auch befriedigende Resultate, wenn die nicht allzu sehr verdünnte Bleilösung mit Schwefelsäure und dann mit ihrem doppelten Volumen Weingeist versetzt wird, sofern dieser keine Fällung eines anderen Bestandtheils der Lösung hervorbringt. Nach einigen Stunden filtrirt man, wäscht mit Weingeist und glüht den Niederschlag unter Beobachtung der oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln.

Wenn man eine Bleilösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt,

---

[1]) Journ. f. Chem. Bd. LXVIII, S. 255, Auszug aus Philos. Magaz. [4.] Bd. XI, S. 204; u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856. S. 747.

im Wasserbade einengt, den Rückstand mit Alkohol, dem man Aether zugesetzt hat, behandelt, den Niederschlag mit ätherhaltigem Weingeist auf einem getrocknet gewogenen Filter auswäscht und nun das Ganze scharf trocknet und wägt, so erhält man ebenfalls genaue Gewichtsangaben; (Glühen darf man das Chlorblei nicht, weil es zu leicht verdampft). Diese Methode ist gut anzuwenden bei der Trennung von Kupfer, Quecksilber und Zink, deren Chloride in Alkohol leicht löslich sind.

Wenn man in organischen Bleiverbindungen die Menge des Metalls ermitteln will, erhitzt man die Verbindung in einem Porcellanschälchen bei Luftzutritt bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz; der Rückstand, ein Gemenge von Blei mit Bleioxyd, wird gewogen, durch verdünnte Essigsäure alles Bleioxyd gelöst, das rückständige metallische Blei zuerst einige Mal mit Wasser, zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, und dann durch gelindes Erhitzen getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Durch die Differenz ergiebt sich dann auch das Gewicht des Bleioxyds, und aus beiden berechnet sich der Gesammtgehalt an Blei (Berzelius). In organischen Verbindungen lässt sich das Blei auch so bestimmen, dass man die Verbindung in einem Platintiegel mit Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure übergiesst, und den Tiegel allmälig, zuerst von oben erhitzt, die Hitze zuletzt bis zum Glühen steigert; es bleibt reines schwefelsaures Bleioxyd zurück. Wesentlich ist, dass Schwefelsäure im Ueberschuss genommen ward, damit sich nicht metallisches Blei bildet, was den Tiegel durchschmelzen würde. Oder man erhitzt die Verbindung für sich in einem bedeckten Porcellantiegel anfangs sehr langsam und nur allmälig stärker. Sobald vollständige Verkohlung erreicht ist, lüftet man den Deckel, und rührt mit einem Eisendraht um, es erfolgt meist lebhaftes Erglühen. Um die letzten Kohlenrückstände zu entfernen, nimmt man den Tiegel aus der Flamme, legt einige Krystalle von trockenem salpetersauren Ammoniak auf die Masse; dieselben schmelzen und ziehen sich hinein. Man glüht dann bis keine rothen Dämpfe mehr sichtbar werden und wägt den Rückstand als Bleioxyd (Dulk).

Wenn man nicht zu fürchten hat, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Bleilösung Schwefel neben dem Schwefelblei gefällt werde, so kann man das aus der kalten Lösung rasch abfiltrirte und ausgewaschene Schwefelblei auf einem gewogenen Filter sammeln, und bei 100° C. in einem Luftstrom trocknen, ohne Veränderung befürchten zu müssen. Ist Einmengung von Schwefel zu erwarten, so bringt man den trockenen Niederschlag auf dem Filter in ein kleines Becherglas, erwärmt es etwas, setzt tropfenweise rothe rauchende Salpetersäure zu, während man durch Bedecken mit einem grossen Uhrglase Verlust durch Spritzen verhütet. Den einige Zeit erhitzten Inhalt spült man in ein Porcellanschälchen, setzt etwas Schwefelsäure zu, verdampft zur Trockne und glüht zuletzt.

Die Fällung mittelst Schwefelwasserstoff aus der sauren aber kalten Lösung gestattet die Trennung des Bleies von den Erden, dem Mangan und dem Eisen, aber nicht von Zink und Nickel, welche letzteren besser als Chloride durch Alkohol, worin sie löslich sind, von dem darin unlöslichen Chlorblei getrennt werden, weil mit dem Schwefelblei selbst aus stark angesäuerten Lösungen etwas Schwefelzink mit niederfällt und überdies aus sehr sauren Lösungen auch die Fällung des Bleies nicht vollständig erfolgt. Die Methode, solche Oxyde,

welche in Kali unlöslich sind, dadurch von dem Blei zu trennen, dass man das Gemisch mit überschüssigem kaustischen Kali behandelt, ist nicht zu empfehlen, weil der Rückstand stets bleihaltig bleibt.

Alle Metalle, deren Chloride flüchtig sind, kann man auf zwei Weisen sehr leicht von dem Blei trennen; erstens wenn man dieselben im festen Zustande hat, indem man sie in einem Porcellantiegel mit ihrem fünffachen Gewicht Salmiak mischt, mit einem concaven Platindeckel bedeckt, auf den man ebenfalls ein Stück Salmiak legt, bis zum Verschwinden des Dampfes glüht, noch einmal mit eben so viel Salmiak erhitzt, und zuletzt die Operation mit weniger Salmiak wiederholt, um sich zu überzeugen, dass kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Alles Blei bleibt als Chlorblei zurück. Oder zweitens, man fällt die Metalle als Schwefelmetalle, trocknet den Niederschlag, bringt denselben in eine Kugelröhre, leitet unter Erwärmung getrocknetes Chlorgas darüber, es entweicht Chlorschwefel und die flüchtigen Chlormetalle, während Chlorblei zurückbleibt.

Diejenigen Metalle, deren Cyanüre in überschüssigem Cyankalium löslich sind, kann man von dem Cyanblei leicht trennen, wenn man die neutrale Lösung mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und erwärmt. Das abfiltrirte und ausgewaschene Cyanblei ist kalihaltig, man löst es deshalb in Salpetersäure und fällt die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak; namentlich für Kadmium ist diese Trennungsmethode zu empfehlen.

Von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelalkalimetallen löslich sind, scheidet man das Blei durch Fällung der Lösungen mit Schwefelammonium und Digestion des Niederschlags mit dem Fällungsmittel, da das Blei darin völlig unlöslich ist.

Noch zu erwähnen bleibt der Versuche von Rivot, Beudant und Daguin[1]), das Blei zu trennen und zu bestimmen durch Verwandlung in Bleihyperoxyd durch Einfluss von Chlor auf eine viel Aetzkali enthaltende Flüssigkeit, in der Schwefelblei oder selbst feingepulverter Bleiglanz suspendirt ist. Streng[2]) findet jedoch die Zersetzung des Bleiglanzes nur unvollständig. Das ausgewaschene Superoxyd kann bei 100° C. getrocknet und gewogen werden. Bleioxyd und kohlensaures Bleioxyd werden aus alkalischer Lösung bei 40° bis 50° C. durch Chlor als Hyperoxyd gefällt; in der Kälte aber löst sich, wenn ein genügender Ueberschuss von Alkali vorhanden, der zuerst entstehende gelbliche Niederschlag zu einer grünlichen an der Luft ziegelroth werdenden Flüssigkeit auf, in der das Blei als Hyperoxyd mit dem Alkali verbunden ist.

Zur Bestimmung des Bleies auf maassanalytischem Wege hat man mehrere ganz verschiedene Methoden vorgeschlagen. Flores Domonte lässt die Bleilösung mit überschüssiger Kali- oder Natronlösung versetzen, so dass das Bleioxyd wieder gelöst wird, und fügt dann aus einer graduirten Röhre so lange Schwefelnatriumlösung, deren Gehalt an Schwefelnatrium bekannt ist, der kochenden Flüssigkeit hinzu als noch ein Niederschlag entsteht. Es ballt sich das meiste Schwefelblei fest zusammen, aber die Flüssigkeit bleibt bräunlich und erschwert dadurch das Erkennen der letzten schwachen Fällungen. Für technische Zwecke ist sie jedoch brauchbar und die Veränderlich-

---

[1]) Annal. des mines [5.] T. IV, p. 221; daraus Liebig u. Kopp's Jahresber. 1853, S. 630. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 57.

keit der Schwefelnatriumlösung nicht so sehr zu fürchten als dies scheinen könnte. Alle paar Tage muss man aber den Titer derselben neu bestimmen.

Marguerite fügt zu einer alkalischen Bleioxydlösung eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali (s. Bd. I, S. 915). Blei- und Manganhyperoxyd fallen dabei nieder, und ehe alles Blei gefällt ist, färbt sich die kochende Flüssigkeit vorübergehend grün, warnt also dadurch vor zu eiligem Zusatz. Erst wenn nach längerem Kochen die Farbe nicht mehr verschwindet, ist alles Blei gefällt. Die Lösung stösst sehr stark beim Kochen und die Veränderlichkeit des übermangansauren Kalis in der titrirten Lösung verlangt ein häufiges Prüfen.

Die Methode von Schwarz verdient nur historische Erwähnung. Er fällt das Blei mit saurem chromsauren Kali, der ausgewaschene Niederschlag wird durch überschüssig hinzugefügtes Eisenoxydulsalz zerlegt und mit übermangansaurem Kali der Rückstand an Eisenoxydul bestimmt. Hier sind zwei Fehlerquellen in der Veränderlichkeit der zugesetzten Reagentien enthalten.

Pappenheim setzt, nach Mohr, einer Bleilösung so lange eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali hinzu, bis die Flüssigkeit auf mit Jodkaliumlösung bestrichenem und getrocknetem stärkefreien Schreibpapier keinen gelben Fleck von Jodblei mehr erzeugt. Diese Methode liefert annähernd genaue Resultate.

Streng [1]) empfiehlt eine Bleilösung oder in der Flüssigkeit suspendirtes frisch gefälltes schwefelsaures Blei mit Kali zu übersättigen, einen Ueberschuss von Chlorkalklösung hinzuzufügen und einige Zeit zu kochen, wodurch alles Blei in Superoxyd verwandelt wird. Dieses filtrirt man ab, wäscht es mit heissem Wasser aus, stösst das Filter durch, spült den Niederschlag in das Gefäss, worin er gebildet wurde, lässt titrirte Zinnchlorürlösung auf das Filter aus der Maassröhre laufen, bis alles Bleisuperoxyd abgespült ist, wäscht wieder mit heissem Wasser nach, giebt einen Ueberschuss von Zinnchlorürlösung hinzu, durch welche beim Kochen die Verwandlung des Superoxyds in Chlorblei bewirkt wird, setzt genügend Wasser und etwas Salzsäure zu und erwärmt bis alles gelöst ist. Durch Bestimmung des Rückhaltes der Flüssigkeit an Zinnchlorür mittelst titrirter Lösung von chromsaurem Kali erhält man alle Anhaltspunkte zur Berechnung des Bleies. Diese Methode ist genau und häufig am bequemsten anzuwenden. Noch einfacher und eine doppelte Controle gestattend ist Hempel's [2]) Verfahren. Er fällt das Blei aus seiner Lösung durch eine gemessene Menge titrirter Oxalsäurelösung im Ueberschuss, neutralisirt mit Ammoniak und filtrirt den Niederschlag ab. In der Flüssigkeit bestimmt er mit titrirter übermangansaurer Kalilösung den Gehalt an Kleesäure und findet durch Abziehen dieses von der angewendeten Menge die mit dem Blei verbundene und daraus die Quantität des Bleies.

Aus dem Niederschlage kann man leicht durch Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure die Oxalsäure lösen, dieselbe, mit Ammoniak übersättigt, durch Chamäleonlösung bestimmen, wenn man nicht den Niederschlag glühen und wägen will.

Mohr vollendet die Bestimmung ohne Filtration. Er setzt der Bleilösung in einem 300 C.C. fassenden Kolben einen Tropfen Lack-

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 57; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 413. — [2]) Mém. sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées. Laussanne 1853; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 627.

mustinctur zu, lässt, so lange noch weisser Niederschlag erfolgt, aus der Bürette Normaloxalsäurelösung zufliessen, sättigt dann mit Ammoniak bis die Flüssigkeit leicht blau wird, füllt den Kolben, lässt eine halbe Stunde stehen, wo sich die Flüssigkeit so weit geklärt hat, dass man 100 C. C. hell mit der Pipette herausnehmen kann und bestimmt die freie Oxalsäure darin mit Chamäleonlösung, deren Verbrauch, natürlich mit 3 multiplicirt, die ganze Menge der überschüssig zugesetzten Normaloxalsäure angiebt. Es scheint, dass eine geringe Menge salpetersaures Blei stets mit dem oxlasauren niederfällt und daher etwas weniger Oxalsäure gebraucht wird, als dem Bleioxyd entspricht, der Fehler beträgt ungefähr 2 Proc. nach Mohr. *V.*

Blei gebranntes, *Plumbum ustum.* Unter diesem Namen war früher das durch Erhitzen von Bleiglanz (Schwefelblei) an der Luft erhaltene Product gebräuchlich; zuweilen wird auch die Bleiasche mit diesem Namen bezeichnet.

Blei, natürliches metallisches, gediegenes Blei, Gediegen-Blei, hexaëdrisches Blei, *Plomb, Plomb natif volcanique, natif Lead.* Das Blei als Mineral vorkommend bildet ästige, draht- oder haarförmige Gestalten, Anflüge, dünne Platten oder ist eingesprengt. Es sind mehrere Fundorte desselben angegeben worden, die zum Theil bezweifelt werden. Neuerdings ist aber in Mexico ein sicherer Fundort bekannt geworden, über welchen, sowie über die Bleivorkommen im Allgemeinen Nöggerath[1]) ausführlich berichtete. *K.*

Blei, metallisches; Gewinnung. Zur Gewinnung des Bleies im Grossen ist fast nur die Schwefelverbindung, der Bleiglanz, in hinreichender Menge vorhanden und es wird der Process dadurch sehr complicirt, dass namentlich Schwefelkupfer und Silber, aber auch Schwefel-Zink, -Antimon und -Arsen nebst viel Schwefeleisen mit dem Bleiglanz gemengt vorkommen. Wo die Gangart quarzreich ist, bereitet auch diese Beimengung noch wesentliche Schwierigkeiten für die geeignete Schlackenbildung.

Wo kohlensaures Blei in solcher Menge vorkommt, dass es für sich verhüttet werden kann, ist die Arbeit sehr einfach. Man bringt es entweder, wie in England, in einen Flammofen mit in der Mitte vertiefter Sohle, mischt es mit Coakstückchen, bedeckt es mit alten Schlacken und steigert die Hitze rasch bis zur Reduction und Schmelzen des Bleies, welches sich an der tiefsten Stelle der Sohle ansammelt, und von Zeit zu Zeit abgestochen wird, oder man giebt es, wo es wie an der Eifel im Quarzsande vorkommt, mit Kalkstein und Frischschlacken gemengt in einen niedrigen Krummofen und schmilzt es nieder. Die Schlacke muss möglichst leichtflüssig sein, damit man keine zu hohe Temperatur anzuwenden braucht, die zur Verflüchtigung von viel Blei Anlass sein würde. Die Schlacke muss aber auch kieselarm gehalten werden, damit sie möglichst wenig Blei als kieselsaures Blei aufnehme, welches schwer reducirt wird. Letzteres zu befördern dienen die Frischschlacken.

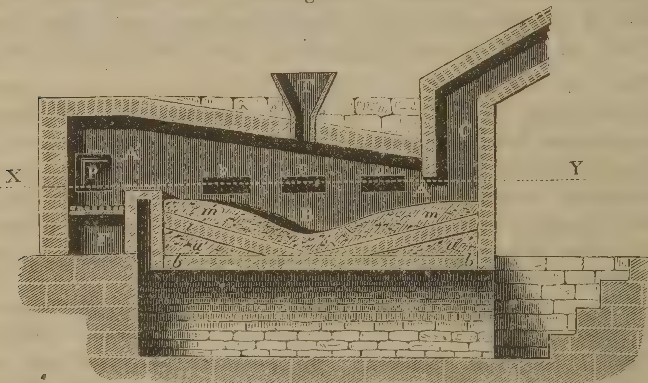
---

[1]) Zeitschrift d. deutsch. geol. Gesellschaft, Bd. VI, S. 636; Kenngott's Uebers. 1844—1849, S. 219, 1853, S. 118, 1854, S. 124, 1855, S. 100; 1856—1857, S. 160; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 127.

Am häufigsten pflegt man die Röstarbeit bei der Verhüttung des Bleiglanzes anzuwenden, und zwar indem man die Erze entweder in Stadeln, Haufen oder in Flammöfen röstet (s. Art. Kupfer 1ste Aufl. Bd. IV, S. 697), wodurch nicht allein die Erze mürber und besser zum Zerkleinern geschickt gemacht werden, sondern auch ein Theil des Schwefels verbrannt und Arsen und Antimon soviel als möglich verflüchtigt werden sollen. Es entsteht Bleioxyd und basisch-schwefelsaures Bleioxyd, welche, wenn sie bei dem später erfolgenden Einschmelzen in höherer Temperatur auf das unzersetzt gebliebene Schwefelblei wirken, den Schwefel desselben oxydiren, der als schweflige Säure entweicht und so die Reduction des Bleies aus dem Schwefelblei, indem sie selbst reducirt werden, bewirken ($PbO + SO_3 + PbS = 2Pb + 2SO_2$). Ist ein Ueberschuss von Schwefelblei vorhanden, so entsteht Bleisubsulfuret, welches bei hoher Temperatur selbst in metallisches Blei und Schwefelblei zerfällt ($Pb_2S = Pb + PbS$). Das einfachste Verfahren, welches jedoch nur vortheilhaft ist, wo man weder zu feine Schlieche noch quarzreiche Erze, die nicht unter 40 Proc. Blei enthalten, anwenden kann, ist folgendes:

Einen Flammofen heizt man so stark an, dass auf die vertiefte Sohle *B* (Fig. 1) gebrachte Schlacken vom Bleischmelzen in Fluss kommen und im zähflüssigen Zustande auf der Sohle ausge-

Fig. 1.

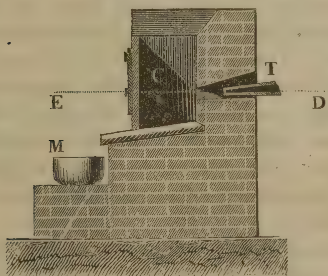


breitet werden können; sie dienen dazu, dieselbe mit einem Ueberzug zu versehen, damit das Bleioxyd keine Schlacken mit den Bestandtheilen der Sohle bilden kann. Hierauf schüttet man durch die trichterförmige Oeffnung *T* circa 20 Centner Erzschliech, von einem Korn wie grober Sand, ein, breitet ihn auf der ganzen Sohle aus und mässigt durch Oeffnen der Arbeitsöffnungen *oo* und der Heizöffnung *P* die Temperatur so weit, dass kein Sintern des Schliechs zu befürchten steht. Denn durch Schmelzen würde der Luftzutritt zu den Erztheilen gehindert und der Röstprocess so gut wie unterbrochen werden. Man krückt fleissig um, bis die Bildung von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei hinreichend stattgefunden, schliesst nun die Arbeitsöffnungen und steigert die Temperatur rasch bis zum Schmelzen. In der Tiefe der Sohle sammelt sich Blei, Jungfernblei, und darauf schwimmt Bleistein (s. d. Art.). Letzteres bestreut man mit etwas Kalk, damit es zähflüssiger werde, zieht es bei ermässigter

Temperatur auf die höheren Stellen der Sohle und schüttet von Neuem Erzschlieche durch *T* ein. Der Feuercanal *C*, welcher nach dem Schornstein führt, pflegt sehr lang zu sein und ist an mehreren Stellen zu Kammern erweitert, damit sich die mitgerissenen staubförmigen Erztheile darin ablagern. Man wiederholt die beschriebenen Operationen, bis der Heerd ganz von Blei und darauf schwimmendem Bleistein und Schlacke gefüllt ist. Unter der tiefsten Stelle der Sohle befindet sich ein Canal, der nach einem heiss gehaltenen Tiegel führt. Nachdem man die Schlacke abgeworfen, sticht man in diesen das Blei und den Bleistein ab, das Blei sammelt sich am Boden, der leicht erstarrende Stein, der je nach der Beschaffenheit der Erze vorzugsweise das Kupfer, Antimon, Arsen als Schwefelverbindungen neben Bleisupersulfuret enthält, wird abgehoben und das Blei in eiserne Formen ausgeschöpft. Es heisst Werkblei und enthält den bei weitem grössten Theil des Silbers, Spuren Kupfer, Eisen, Antimon und Arsen, wenn solche in den Erzen vorhanden waren.

Den erhaltenen Stein behandelt man entweder wieder auf gleiche Weise wie die Schlieche im Flammofen, oder man röstet ihn in Haufen und schmilzt ihn unter Zusatz von Abfällen und Schlacken in einem niedrigen Schachtofen, wie Fig. 2 zeigt, und gewinnt daraus kupferhaltigeres und härteres Blei. Ueber die weitere Behandlung des Werkbleies s. Art. Abtreiben (Bd. I, S. 49).

Fig. 2.



Häufiger ist es, dass die Erze, namentlich wenn sie quarzreich sind, in ganzen Stücken, in Stadeln oder Haufen erst geröstet werden, oder in eigenen Röstöfen im Flammfeuer die theilweise Oxydation erleiden. Das resultirende Gemisch von basisch-schwefelsaurem Blei und Bleisubsulfuret wird dann in Schachtöfen von 4 bis 5 Fuss Höhe, $1^1/_2$ Fuss Breite und 3 Fuss Tiefe mit offener Brust oder Auge verschmolzen, so dass die geschmolzene Masse stetig in den Spurtiegel des Vorherdes fliessen und, wenn dieser gefüllt, in den zur Seite liegenden Stichherd abgestochen werden kann. Zu Anfang giebt man mit den Kohlen nur Schlacken auf, und zwar die letzteren an der Hinterwand des Ofens, so dass sie, über die Form gelangend, indem sie erstarren, eine Art von Canal für den Wind bis in die Mitte des Ofens (die Nase) bilden (Annasen), wodurch dort die lebhafteste Verbrennung und grösste Hitze erzeugt wird. Der hierbei stattfindende Process ist derselbe wie beim Schmelzen im Flammofen.

Die zweite Art das Blei aus dem Schwefelblei zu gewinnen, findet namentlich bei quarzreichen Erzen Anwendung und wird die Niederschlagsarbeit genannt. Sie besteht wesentlich darin, dass man dem Blei den Schwefel durch Eisen entzieht. Es gehört dazu aber eine Temperatur höher als der Schmelzpunkt von Schwefeleisen, wodurch viel Blei verflüchtigt wird, was man trotz Kammern zum Auffangen nicht wieder gewinnt. Man röstet bisweilen die Erze unvollständig oder unterlässt es auch ganz, weil sich dabei viel kieselsaures Bleioxyd bildet, was in die Schlacken übergeht. Die zerkleinerten Erze

werden mit Eisengranalien oder noch besser mit zerpochtem grauen Gusseisen (Schmiedeeisen ist zu theuer), nebst Abfallproducten aus früheren Operationen und von der Treibarbeit, dem Treibherd u. s. w. zugleich mit Eisenfrischschlacken und Bleischlacken abwechselnd mit den Kohlen in einem Schachtofen aufgegeben und niedergeschmolzen. Die Frischschlacken wirken oxydirend auf den Schwefel des Bleies, die Bleischlacken befördern das Schmelzen der Gangart. Man erhält Blei, Bleistein und Schlacke. Der Bleistein, welcher bei Kupfergehalt der Erze alles Kupfer als Schwefelkupfer enthält, wird geröstet und unter Zusatz reicher Bleischlacken und etwas Eisengranalien in einem niedrigen Schachtofen niedergeschmolzen. Beim Rösten hat sich viel basisch schwefelsaures Bleioxyd und Eisenoxyd gebildet. Beide wirken zur Entfernung des Schwefels, man erhält wieder Blei, einen an Kupfer reichen Stein und eine sehr viel kieselsaures Eisenoxydul enthaltende Schlacke. Der Stein wird so oft auf gleiche Weise behandelt, bis sich das Kupfer hinreichend darin angesammelt hat, um ihn als Kupferstein auf Schwarzkupfer verarbeiten zu können (s. Art. Kupfer 1ste Aufl. Bd. IV).

Um aus Blei, welches zu wenig Silber enthält als dass es lohnend wäre, dieses durch Abtreiben zu gewinnen, dennoch das Silber zu erhalten, hat Pattinson [1]) folgendes Verfahren anzuwenden gelehrt. Man schmilzt das Blei in grossen eisernen Kesseln und lässt es sehr langsam erkalten. Das reine Blei erstarrt früher als die Silberlegirung, es beginnt daher bei einer bestimmten Temperatur sich in Krystallen abzuscheiden, welche man mit einer durchlöcherten Kelle ausschöpft. Sie enthalten nur sehr wenig Silber, während der flüssige Rückstand sich anreichert und zuletzt zum Abtreiben geeignet erscheint. W. Becker [2]) fand, dass das Kupfer des Bleies sich auf ähnliche Weise in dem zuletzt geschmolzen bleibenden Antheile concentriren lässt. Mit Eisen ist dies nicht der Fall.

Da nicht alle Glätte, namentlich der Abzug und der Abstrich, welche am silberhaltigsten zu sein pflegen (s. Abtreiben), in den Handel gebracht werden kann, so wird ein grosser Theil, der beim Abtreiben gewonnen, wieder reducirt, die unreinere zugleich mit Erzen, die reinere für sich mit Kohlen in niedrigem Schachtofen, was man Frischen nennt. Sie liefert das reinste weichste Blei. Aus der unreinen Glätte erhält man das sogenannte Hartblei, welches Kupfer, Antimon, Arsen und Zink zu enthalten pflegt. Man hat dieses früher zur Legirung von Buchdruckerlettern empfohlen, und der Antimongehalt wie die schon vorhandene Härte des Bleies gestatten weniger Regulus zuzusetzen, also eine Ersparung. Ist Zinkgehalt vorhanden, so muss man sehr vor seiner Anwendung warnen. Solches Schriftgut liefert ganz ungleich harte Lettern und ist überaus geneigt zu dem gefürchteten Oxydiren. Es bildet sich eine weisse Oxydschicht, die Lettern werden rauh und unbrauchbar, am leichtesten wenn sie wenig gebraucht werden. Der Uebelstand zeigt sich am allerempfindlichsten bei Stereotypplatten. Man hat dies oft einem Arsengehalt zugeschrieben, was aber irrig ist, denn die aus weichstem Blei gefertigten Lettern sind fast stets arsenhaltig, durch das zugesetzte Antimon hinein-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LX, S. 144. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 281.

gebracht, und oxydiren sich nur wenn man sie in Eichenholzkasten, welche lohen, aufbewahrt (s. Art. Blei S. 24). *V.*

Bleiantimonerze sind diejenigen Bleierze, welche Schwefelblei und Schwefelantimon verbunden enthalten.

Bleiasche nennt man das gelbgraue Pulver, welches man beim Schmelzen des Bleies an offener Luft und unter fortwährender Erneuerung der Oberfläche erhält, und welches ein Gemenge von Blei, Bleisuboxyd und Bleioxyd ist. *V.*

Bleibaryt, axotomer, s. Leadhillit; brachytyper s. Mimetesit; diprismatischer s. Cerussit; dystomer s. Stolzit; hemiprismatischer s. Krokoit; orthotomer s. Phosgenit; paratomer s. Caledonit; peritomer s. Mendipit; prismatischer s. Bleivitriol; prismatodischer s. Lanarkit; pyramidaler s. Wulfenit; rhomboëdrischer s. Pyromorphit.

Bleibaum, *Arbor Saturni*, das aus seinen Lösungen durch Eintauchen eines anderen Metalles, Zink u. s. w. dendritisch oder in baumartigen Verzweigungen gefällte metallische Blei (s. unter Blei).

Bleiblüthe s. Mimetesit.

Bleiblumen ward früher das durch Erhitzen von metallischem Blei an der Luft erhaltene Bleioxyd genannt.

Bleibromid. Pb Br. Das neutrale Bromblei erhält man auf dieselbe Weise wie die entsprechende Chlorverbindung, der es in der Krystallform, Löslichkeit, Schmelzbarkeit gleich ist. Es schmilzt bei Luftabschluss zu einer hornartigen weissen Masse. Beim Schmelzen unter Luftzutritt bildet sich basisches Bromblei unter Ausstossung weisser Dämpfe. Auch wird diese Verbindung erhalten durch Digestion von Bleiessig mit Bleibromid oder Erhitzung von kohlensaurem Bleioxyd-Bromid (Bd. IV, S. 481) bis zur Austreibung der Kohlensäure. Beim Erhitzen wird es dunkelgelb, dann rothgelb und beim Erkalten wieder hell. Es schmilzt zu einer gelben, perlglänzenden Masse.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Bromblei und Bromkalium oder Natrium, so entstehen krystallinische Doppelverbindungen, die aber von Wasser zerlegt werden.

Auch mit kohlensaurem, phosphorsaurem und phosphorigsaurem Bleioxyd verbindet sich das Bromblei, wie Chlor- und Jodblei, wenn man die genannten unlöslichen Bleisalze mit den concentrirten Lösungen der Haloidsalze so lange kocht, als denselben noch Blei entzogen wird. *V.*

Bleichen *blanchiment*, *bleaching.* Unter Bleichen versteht man das Farblosmachen zahlreicher Producte des Thier- und Pflanzenreiches durch chemische Einwirkung, sei es durch künstliche Mittel, sei es vermittelst des Lichtes, der Luft und Feuchtigkeit. Wenn gleich die Operation auf sehr viele sowohl starre als flüssige Körper Anwendung findet, z. B. Elfenbein, Stroh, Wachs, Harze, Palmöl, flüssige Oele u. s. w., so sind es doch vorzugsweise die thierischen und vegetabilischen Spinnfasern, die in grossen Massen über die ganze bewohnte Erde dem Bleichprocess unterworfen werden. Nur die auf diese bezüg-

lichen Bleichmethoden werden hier zunächst abgehandelt, das Bleichen der übrigen Substanzen wird bei den betreffenden Stoffen selbst erwähnt.

Gewöhnlich theilt man die Arten der Bleiche ein in Natur- oder Rasenbleiche und in Kunstbleiche oder chemische Bleiche; der Unterschied ist indessen nicht scharf aufrecht zu halten, da auch bei der Rasenbleiche chemische Mittel zu Hülfe gezogen werden. Unter den chemischen Bleichmitteln sind zu nennen Chlor, unterchlorigsaure Salze und schweflige Säure. Im Allgemeinen ist zu sagen, dass einerseits die Bleicherei der Baumwolle und Leinwand, andererseits der Wolle und Seide mehr Aehnlichkeit mit einander haben, als das Bleichen der ersteren beiden mit dem der beiden thierischen Fasern. Letztere ertragen eben so wenig alkalische Lauge als Chlor. Diese beiden Mittel beim Bleichen der Pflanzenfaser in grosser Masse gebraucht, sind bei der Seide- und Wollbleiche völlig ausgeschlossen.

Die Theorie des Bleichprocesses ist noch höchst unvollständig, und es besteht dasjenige, was darüber zu berichten ist, weit mehr in Erfahrungssätzen als in einer Darlegung chemischer Principien.

Ueber die Wirkung des Chlors beim Bleichungsprocess ist vieles, was jedoch mehr in das Reich der Muthmassungen gehört, geschrieben worden. Kurz gesagt, beschränken sich diese hypothetischen Ansichten auf Folgendes: 1) Das Chlor zerlegt Wasser und trägt Sauerstoff auf das Pigment über. 2) Es entzieht dem Pigment Wasserstoff, oder 3) es geschieht das letztere und findet gleichzeitig eine Substitution statt, d. h. für je ein Atom ausgetretenen Wasserstoffs tritt ein Atom Chlor ein. In jedem der drei Fälle wird also Chlorwasserstoffbildung und eine mit der Veränderung der Zusammensetzung des Pigments Hand in Hand gehende Entfärbung angenommen. Wir dürfen die Wirkung der Rasenbleiche als analog der des Chlors ansehen. Dass dem atmosphärischen Sauerstoff unter Einfluss des Sonnenlichtes und der Feuchtigkeit besondere Eigenschaften, die dem gewöhnlichen freien Sauerstoff nicht zukommen, ertheilt werden, ist durch Schönbein's Untersuchungen über das Ozon dargethan. Das Wesentlichste der Veränderungen, die der Sauerstoff unter Einfluss gewisser wägbarer wie unwägbarer Materien erfährt, besteht in der erlangten Fähigkeit, sich mit anderen Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur zu verbinden. Es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass beim Process der Naturbleiche der „ozonisirte" oder „erregte" Sauerstoff es ist, dem die Hauptrolle zukommt, da man weiss, dass die gleichzeitige Einwirkung des Lichtes unerlässlich ist. Von der schwefligen Säure, die auch zum Bleichen dient, wird in der Regel angenommen, ihre Wirkung bestehe zuweilen in einer unmittelbaren Verbindung mit dem Pigment zu einer farblosen Verbindung, in anderen Fällen in Sauerstoffentziehung, während sie selbst durch den dem Pigment entzogenen Sauerstoff zu Schwefelsäure werde. Vielleicht aber ist die bleichende Wirkung der schwefligen Säure nicht sowohl in einer Desoxydation als ebenfalls in einer Oxydation des Pigmentes zu suchen. Aus Schönbein's Untersuchungen über das Ozon geht nämlich ferner hervor, dass wässerige Lösungen von schwefliger Säure oder schwefligsauren Alkalien, mit atmosphärischer Luft in Berührung, unter Einwirkung des Lichtes den Sauerstoff der Luft auffallend rasch in den erregten Zustand versetzen, d. h. zu Oxydationswirkungen geschickt machen. Man ersieht aus dem Gesagten, dass für die genannten drei Bleichverfahren eine und die-

selbe Erklärungsweise zulässig ist, dass es nämlich der durch Chlor frei gemachte Sauerstoff im statu nascenti oder der durch Sonnenlicht oder endlich durch Einwirkung von schwefliger Säure ozonisirte Sauerstoff es sei, dem die bleichenden Eigenschaften zukommen.

Wir stellen die Methoden zusammen, die für jede der einzelnen Faser gebräuchlich geworden sind, und schalten die Begründung der Verfahrungsweise, soweit sie möglich ist, an den geeigneten Orten ein.

Bleichen von Leinfaser.

Flachs und Hanf sind die den Holzstengel der Pflanzen röhrenförmig umgebenden Bastfasern, die theils durch mechanische Mittel (Brechen, Reiben und Hecheln), theils durch chemische Einwirkungen (Rotten oder Rösten) von dem Holzkern befreit sind. Bei der getrockneten Pflanze selbst sind die einzelnen langgestreckten Zellen durch eine klebende Substanz von gelblichgrauer Farbe aneinander befestigt. Durch Einlegen in Wasser (längere Zeit in kaltem oder kürzere Zeit in warmem — Wasserröste) oder durch wochenlanges Auslegen auf den Rasen und Einwirkung von Thau, Luft und Licht (Thauröste) entfernt man die klebende Substanz zum grössten Theil, so dass die einzelnen Fasern sich leichter von einander trennen lassen. Die reine Leinfaser (Cellulose) ist weiss, der Rohflachs wie der Hanf des Handels blass-graugelb. Es ist von den die Fasern aneinander klebenden Substanzen noch ein gewisser Theil zurückgeblieben, und diesen zu entfernen oder entfärben ist die Aufgabe des Bleichens. Die Rasenbleiche kann demnach in einem gewissen Sinne als eine Fortsetzung der Thauröste betrachtet werden. Sowohl die bei der Warm- und Kaltwasserröste aufgefangenen Gase als die übelriechenden Röstwasser beweisen es, dass bei dem Process des Röstens gewisse stickstoffhaltige Körper durch Fäulniss zersetzt werden. Der geröstete und vom Holzkern befreite Flachs enthält aber deren noch in ziemlich beträchtlicher Menge, und zwar theils solche, die in Wasser löslich, theils solche, die darin unlöslich sind. Ausser den stickstoffhaltigen Körpern ist aber harzige Materie, Wachs, verändertes Chlorophyll, Gummi, Zucker, Pectin in wechselnder Menge in dem Flachs des Handels gefunden worden. Die Gesammtmenge der anhängenden meist gefärbten fremden Bestandtheile beträgt 12 bis 18 Proc., während die reine Pflanzenfaser, je nach der Vollkommenheit des Röstprocesses, etwa 82 bis 88 Proc. ausmacht. Es handelt sich beim Bleichprocess theils um Entfernung, d. h. Lösen einzelner dieser Stoffe, namentlich der die Faser umhüllenden Stoffe, theils um Entfärbung der Faser selbst. Sowohl die Lösungsmittel, worunter namentlich alkalische Laugen eine wichtigere Rolle haben, als die künstlichen Bleichmittel, Chlor und unterchlorigsaure Salze, sind nicht ohne schädliche Einwirkung auf die Substanz der Faser selbst, die Cellulose; es ist deshalb zu starke oder zu lange Einwirkung derselben durchaus zu vermeiden. Die Praxis hat gelehrt, dass wiederholtes Zusammenbringen mit diesen Flüssigkeiten in verdünntem Zustande minder nachtheilig auf die Pflanzenfaser einwirkt als stärkere Lösungen derselben. Zwischen den einzelnen Säuren, Laugen und Chlorbädern erfolgt immer ein Auswaschen und Ausringen der Stoffe, wozu verschiedene Apparate dienen, so dass der ganze Bleichprocess aus einer Reihe abwechselnd chemischer und mechanischer Operationen besteht.

Für das Bleichen der Leinwand ist entweder die reine Rasenbleiche oder ein Verfahren, das der Hauptsache nach mit der Rasenbleiche übereinkommt, und wobei künstliche Bleichmittel in geringer Menge und nur zur Beendigung des Bleichprocesses in Anwendung kommen, gebräuchlich. Es muss voraus bemerkt werden, dass das Bleichen des Leinens nur sehr selten im Garn vorgenommen wird, dass also das Bleichen der Zeuge vornehmlich unserer Betrachtung zu unterwerfen ist. Zwischen dem Bleichen von Garnen und Zeugen findet, abgesehen von den Abweichungen in der Construction der für jedes der beiden Verfahren dienlichen Apparate, namentlich der Unterschied statt, dass von den Stoffen, Leinwand wie Baumwolle, ausser den natürlichen Pigmenten und anderen eingetrockneten Bestandtheilen des Pflanzensaftes auch noch die Weberschlichte, das sind die meist stärkmehlhaltigen klebrigen oder kleisterartigen Körper, die auf den Kettenfaden gestrichen wurden, um ihn vor Zerfaserung beim Weben zu schützen, entfernt werden muss.

Hier einige Beispiele von Bleichverfahren, wie sie an namhaften Leinenproductionsplätzen im Gebrauche sind. Es ist hier nicht der Ort, alle technischen Einzelnheiten genau zu beschreiben und die Apparate durch Zeichnungen zu versinnlichen, vielmehr können nur die Grundzüge der Operationen genannt werden, im Uebrigen sind die angeführten Quellen nachzusehen.

Rasenbleiche, in Böhmen üblich [1]). Die Reihenfolge der Operationen ist folgende:

1. Einweichen der rohen Leinwand in lauwarmem Wasser 3 bis 4 Tage, unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers.

2. Austreten derselben unter stetem Wasserzufluss in den Weichbütten.

3. Ausspülen im Bach.

4. Trocknen in Trockenhäusern oder durch Auslegen auf den Bleichplan.

Durch diese Operationen verliert sie schon 10 bis 15 Proc., meist Bestandtheile der Schlichte.

5[a]. Vorbäuchen, Einlaugen, d. i. zwölfstündiges Einlegen in eine Potaschenlauge von $1\frac{1}{2}$ Thln. kohlensaurem Kali auf 1000 Thle. Wasser bei einer Temperatur von 25° bis 35° C.

6[a]. Auslegen der noch mit Lauge durchtränkten Stoffe auf den Bleichplan, bis sie trocken geworden, und mehrstündiges Einwirkenlassen von Luft und Licht auf die getrocknete Leinwand.

5[b]. u. 6[b]. Wiederholen des Vorbäuchens 3- bis 6mal und nach jedem Laugen, Trocknen auf dem Bleichplan und Liegenlassen in Luft und Sonne während mehrerer Stunden.

Die Laugen haben die gleiche Stärke wie die erste, jede folgende aber wird etwas wärmer als die vorhergehende, die letzte in einer Temperatur von 70° C. angewendet. Die Operationen des Einweichens, Vorbäuchens und wiederholten Trocknens fordern im Ganzen etwa 14 Tage Zeit, und die Leinwand ist durch dieselben noch nicht heller geworden.

7. Walken, d. h. mechanisches Behandeln mit Hämmern in Trö-

---

[1]) Vergl. W. H. v. Kurrer, das Bleichen der Leinwand in den europäischen Ländern. Braunschweig 1850.

gen unter immerwährendem Wasserzufluss, um von Lauge und den dadurch aufgelösten Bestandtheilen zu befreien.

8. Ausspülen durch Einlegen in fliessendes Wasser.

9. Trocknen.

10. Einlaugen in schwacher Potaschelösung, wie oben.

11[a]. Eigentliches Bäuchen. Das ist Einlegen in Kufen und Uebergiessen mit kochender Potaschenlauge, die Dreitausendtel kohlensaures Kali enthält, Liegenlassen während 18 Stunden unter fortwährendem Erwärmen.

12[a]. Auslegen der noch mit Lauge durchdrungenen Leinwand auf den Bleichplan ungefähr 24 Stunden lang.

11[b] u. 12[b]. Wiederholen des Bäuchens und Auslegens auf den Rasen 8- bis 10mal, und zwar so, dass jede folgende Lauge um weniges stärker ist als die vorangegangene, die stärkste aber nicht über Viertausendtel kohlensaures Kali enthält. Der letzten Bäuche wird etwas grüne Seife (1 Pfd. auf 1000 Wasser) zugesetzt.

13. Walken, wie bei 7.

14. Ausschweifen: Spülen im Bach, wie oben 8.

15. Trocknen.

Die Waare heisst nun halbweiss, d. h. sie erscheint trocken und im Sonnenlicht weiss, im feuchten Zustande aber noch ziemlich roh.

16[a]. Einlegen in Potaschelösung.

17[a]. Auslegen auf den Bleichplan.

16[b] u. 17[b]. Wiederholen der beiden letzten Operationen, bis im Ganzen 12 bis 16 Bäuchen gegeben sind und die Leinwand eben so oft auf den Rasen ausgelegt war. Bei diesen letzten Bäuchen wird so verfahren, dass die Potaschenlösung immer verdünnter und zuletzt nur mit 1 Thl. kohlensaurem Kali auf 1000 Thle. Wasser genommen wird. Das Auslegen auf den Bleichplan unterscheidet sich von den früheren dadurch, dass man nicht nur bis zum Trocknen liegen lässt, sondern länger und mehrere Male die Leinwand begiesst.

Der Zeitaufwand zu allen diesen Operationen beträgt 60 bis 70 Tage und man nennt die so behandelte Waare dreiviertelweiss. Gewöhnliches Hausleinen erhält häufig nur diese Dreiviertelbleiche, und in diesem Falle wird natürlich von dem letzten Auslegen auf der Wiese hinweg gewalkt und getrocknet. Soll dagegen die ganze Bleiche oder Vollbleiche gegeben werden, so erfolgt weiter:

18. Das Säurebad. Das ist, man legt die Leinwand in eine Mischung von 1 Thl. engl. Schwefelsäure auf 1000 Thle. Wasser, lässt 24 Stunden darin, tritt die nasse Waare etwas aus.

19. Ausschweifen, wie bei 14.

20. Auslegen auf die Wiese.

21[a]. Einbäuchen in Potaschenlauge, wie oben, von ungefähr 2 Thln. kohlensaurem Kali auf 1000 Thle. Wasser.

22[a]. Auslegen auf den Bleichplan, Liegenlassen während 2 Tagen und Begiessen.

21[b] u. 22[b]. Wiederholen des Bäuchens und des Auslegens ungefähr 5mal.

Der Zeitaufwand vom Säurebad (18) an bis zur letzten Bäuche beträgt wieder etwa 20 Tage.

23. Säurebad, wie 18.

24. Walken.

25. Auswaschen, wie 14.

26. Trocknen in der Hänge.

Der ganze Process dauert 80 bis 90 Tage, man hat jedoch unter Anwendung stärkerer Laugen denselben auf 8 bis 10 Wochen heruntergebracht. Der Gewichtsverlust der Leinwand beträgt 20, ja sogar bis 30 Proc., wovon jedoch die Hälfte auf die Schlichte kommt.

Die irische, gemischte Bleiche[1]), in der Nähe von Belfast gebräuchlich. Als charakteristisch für das irische, durch die Vollkommenheit seiner Leistungen berühmte Bleichverfahren ist im voraus zu nennen die höchst sorgfältige Auswahl eines reinen und möglichst weichen Wassers und ausserdem die reichliche Anwendung guter mechanischer Waschmittel nach jedem Bade, das man der Leinwand gegeben. Das Nähere dieser Methode ist:

1. Entschlichten (*steeping*). Man walkt die rohe Leinwand $^1/_2$ Stunde lang und übergiesst sie dann mit warmem Wasser in einem Bottich, worin man sie 2 bis 3 Tage bis zum Eintreten saurer Gährung stehen lässt.

2^a. Kochen mit Laugen (*boiling*). Die Laugen sind entweder Potasche- oder Sodalaugen; erstere, obschon etwas theurer, werden im Ganzen vorgezogen; auch ätzende Alkalien dienen in einigen Bleichereien anstatt der kohlensauren. Die Laugen werden sämmtlich schwach genommen; die der kohlensauren Alkalien zu ungefähr 2^0 B., bei Handwärme gemessen; die der ätzenden zu ungefähr $1^1/_2{}^0$ B. Doch kommt es mit auf die Feinheit der Leinwand an; gröbere erträgt stärkere Laugen, für feinere wendet man gern schwächere an. Das Kochen geschieht in Kesseln, die mit Deckeln fest geschlossen werden und mit Ventilen versehen sind. Die Temperatur steigt zu ungefähr 105^0 C., einem Druck von $1^1/_6$ Atmosphäre entsprechend. Die Stücke Leinwand werden in ein starkes Seilnetz eingeschlagen und alle zusammen in den Kessel eingesenkt und so auch wieder ausgezogen, was mittelst eines Krahns geschieht. Die erste Laugenkochung dauert $2^1/_2$ bis 3 Stunden.

3^a. Waschen (*washing*) unter den Waschhämmern ungefähr 25 Minuten lang bis das Wasser klar abläuft.

4^a. Auslegen auf die Wiese (*grass*), nur unvollkommen ausgebreitet während 2 bis 3 Tagen ohne Begiessen mit Wasser.

2^b, 3^b u. 4^b. Das Bäuchen, Waschen unter den Waschhämmern und Auslegen auf den Bleichplan wird mehrere Male, bis zu 6mal bei feineren, ja bis zu 12mal bei gröberen Leinwandsorten wiederholt. Die Zeitdauer der Kochungen wird aber abgekürzt, so dass auf die letzten derselben etwa nur $^1/_2$ bis 1 Stunde kommt, und an der Stärke der Laugen wird ebenfalls abgebrochen, die letzten sind nicht stärker als $^1/_2{}^0$ B. Das Auslegen auf den Bleichplan geschieht nach den späteren Bäuchen etwas sorgsamer als im Anfang, indem nämlich die Stücke möglichst glatt mit Hülfe von Pflöcken, die in den Boden eingeschlagen sind, ausgespannt werden.

---

[1]) Beschreibung des irländischen Verfahrens der Leinenbleiche von Dr. Heeren, Mittheil. des Hannov. Gewerbevereins 1847, Nro. 51; Polyt. Centralbl. 1847, S. 1375. — G. Coupette, über die irische Leinenbleiche. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1853; auch Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 17. — F. Grace Calvert, über das Bleichen der baumwollenen und leinenen Zeuge, Lond. Journ. 1851, Febr.; Polyt. Centralbl. 1851.

5. Säurebad (*sour*). Es wird in einem länglich viereckigen Kasten oder in einer Kufe ein wohldurcheinandergerührtes Gemisch aus 1 Thl. englischer Schwefelsäure mit 300 Thln. Wasser gemacht, die Leinwand eingelegt und mit sorgsamster Beachtung, dass nichts über die Flüssigkeit herausrage, 12 Stunden eingeweicht gelassen.

6. Waschen unter den Hämmern wie 3.

7. Einseifen (*rubbing*). Es dienen dazu Tische von besonderer Construction, auf welchen die mit fester Seife bestrichenen oder durch ein starkes Seifenwasser gezogenen Stücke mittelst cannelirter Bretter stark gerieben werden. Man rechnet auf jedes Stück von 26 Yards Länge $^1/_4$ Pfd. Seife.

8. Kochen. Die geseiften Stücke werden in einer ungefähr $^1/_2$procentigen Lauge $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang gekocht.

9. Waschen unter den Waschhämmern, wie 6. u. 3.

10. Sorgfältiges Ausbreiten auf dem Bleichplan während 2 Tagen.

11. Chlorbad (*liquor*). Es dient hierzu eine Lösung von unterchlorigsaurem Kali, welche die Bleicher aus Chlorkalk mit Potasche selbst bereiten. Diese Javelle'sche Lauge ist äusserst verdünnt. Man ermittelt ihre Stärke merkwürdigerweise nur nach dem Geschmack. Jedenfalls ist dieselbe äusserst schwach anzuwenden; die chlorometrischen Angaben, die hierüber gemacht worden, sind wenig verlässig. Zum Beweise, dass die Lösungen nur sehr schwach seien, wird angeführt, dass ein Stückchen indigblaugefärbten Wollenstoffs nach 24stündigem Liegen in einer solchen Lauge noch kaum gebleicht erschien. In dieser Chlorkalilauge bleiben die Stücke etwa 12 Stunden liegen.

12. Waschen, wie oben 3. u. 6.

13. Säurebad, wie 5. Die Säure jedoch wird etwas schwächer genommen.

14. Waschen.

15. Einseifen, wie 7.

16. Digeriren in einem Seifenbad (*scalding*). Man legt die Stücke in eine Seifenlösung, der etwas Potaschenlauge von etwa $^1/_2{}^0$ B. zugesetzt ist, und erwärmt dieselben bis nahe zum Kochen.

17. Waschen.

18. Auslegen auf den Bleichplan.

19. Waschen und darauf Trocknen und Appretiren.

Bleichen von Baumwolle.

Das Bleichen der Baumwollgarne geschieht fast eben so häufig als das der Stoffe. Die Apparate zum Bäuchen, für die Chlor- und Säurebäder und die Waschapparate müssen natürlicherweise, entsprechend den sehr verschiedenen Formen der zu bleichenden Gewebe, verschieden eingerichtet sein. Das Bleichen der Zeuge unterscheidet sich ferner dadurch vom Garnbleichen, dass bei ersteren allen anderen Operationen das Entschlichten vorangehen muss, was in ähnlicher Weise bei der Leinwandbleiche sehr häufig durch einen Gährungsprocess geschieht. Die Baumwolle wird, und das möchte der Hauptunterschied zwischen den Bleichmethoden für beiderlei Stoffe sein, in neuerer Zeit nie mehr durch Rasenbleiche gebleicht, indem die Chlorbleiche diese, man kann sagen, vollständig verdrängt hat. Bei den Bäuchprocessen hat der Kalk in vielen Gegenden den Vorzug vor den alkalischen Laugen gewonnen, nicht bloss weil er das wohlfeilere Material ist, sondern namentlich deshalb, weil

man in ihm das kräftigere Mittel zur Verseifung fetter und harziger Substanzen erkannt haben will. Die Gefahren für die Stärke der Faser, welche man vom Gebrauch des Kalkes fürchtete, haben sich, je mehr man seine Eigenthümlichkeiten in dieser Anwendung kennen gelernt hat, als übertrieben und ganz vermeidbar erwiesen. Wichtig ist, wie auch bei Chlor- und Säurebädern dies nicht vernachlässigt werden darf, dass die Garne oder Stoffe vollständig untertauchen, und nicht Anlass gegeben werde, dass auf Theilen derselben, die über die Flüssigkeit herausragen, die Kalkmilch eintrockne. Unter die allgemeinen Bemerkungen, die wir der Beschreibung der einzelnen gebräuchlicheren Verfahrensarten voranzustellen haben, ist auch die zu zählen, dass mehrere Praktiker in neuerer Zeit bemüht waren, die langwierigen, und im ganzen Bleichprocess die grössten Kosten veranlassenden Kochungen zu ersparen. Man hat sich überzeugt, dass namentlich in dichtgedrängt angefüllten Kufen es sehr schwierig ist, alle Theile der Waare ganz gleichmässig zu benetzen, und dass, ehe dies der Fall ist, die verschiedenen zur Entfernung oder Bleichung der an der Faser hängenden Unreinigkeiten bestimmten Flüssigkeiten nicht angreifen können. Längeres Kochen, wodurch die adhärirende Luft ausgetrieben wird, ist ein ganz ausreichendes aber theures Mittel zu diesem Zweck. Einerseits wurde vorgeschlagen, die Luft durch mechanische Mittel, d. h. durch Luftpumpen, aus den in der Flüssigkeit untergetauchten Stoffen zu entfernen, der Vorschlag ist aber unseres Wissens nicht oft in Anwendung gekommen. Es sind eine Menge von Flüssigkeiten bekannt, die den ungebleichten Baumwollfaden sehr rasch benetzen. Essigsäure, Weingeist, ja Harn haben diese Eigenschaft, und gewiss ist, dass der Bleichprocess nach der Behandlung mit solchen Flüssigkeiten und mehrmaligem Ausringen und Wiedereinlegen ganz leicht vor sich geht. Ohne die Natur der Flüssigkeiten zu kennen, wissen wir, dass in mehreren Bleichereien ein Geheimverfahren eingeführt ist, bei welchem das Auskochen durch Anwendung gewisser Lösungen umgangen wird.

Persoz beschreibt mehrere Baumwollbleichmethoden und unterscheidet bei allen das sogenannte Entschälen oder Entfetten der Baumwolle von dem eigentlichen Bleichen. Die beiden Stadien oder Phasen des Processes sind indessen nicht sehr scharf geschieden, der ganze Unterschied liegt vielmehr darin, dass im ersteren Theil des Processes Laugen- und Säurebäder allein, im zweiten aber neben diesen noch Chlorbäder vorkommen. Ein ziemlich vielfach gebrauchtes Verfahren ist das sogenannte amerikanische; es besteht in folgenden Operationen.

1. Bäuchen in einer Kalklauge (60 Pfd. Kalk für 10000 Meter Calico und soviel Wasser als zum vollständigen Untertauchen nöthig ist).
2. Waschen und Ausringen.
3. Eine zweite Bäuche in Kalk; (Stärke und Dauer wie bei 1).
4. Waschen und Ausringen.
5. Einweichen in lauwarmer Lösung von Schwefelsäure von 1° B.
6. Waschen und Ausringen.
7. Bäuchen in Lösung von Soda (die Lauge von Nr. 12, dem Bleichen einer früheren Partie, der auf 10000 Meter Zeug 2 Pfd. Soda zugesetzt worden).
8. Waschen und Ausringen.
9. Einweichen während mehrerer Stunden in einer Chlorkalklösung,

die so schwach ist, dass sie am Aräometer nur das specifische Gewicht des Wassers angiebt und beim Versetzen mit Säuren fast kein Chlor entwickelt.

10. Eintauchen in Salzsäure von 2⁰ B.

11. Waschen und Ausringen.

12. Zweite Sodabäuche während 24 Stunden, auf 10000 Meter Zeug 4 Pfd. Soda und die zum Untertauchen nöthige Wassermenge.

13. Waschen und Ausringen.

14. Zweites Chlorbad, ähnlich wie 9.

15. Zweites Säurebad, wie 10.

16. Waschen und Ausringen.

In Lancashire verfährt man nach Grace Calvert folgenderweise:

1. Einweichen in Wasser 3 Stunden.
2. Waschen 20 Minuten.
3. Kochen in Kalk und Wasser 8 Stunden.
4. Waschen 20 Minuten.
5. Kochen in einer Sodalösung (60 Pfd. Sodalösung auf 3000 Pfd. Zeug) 9 Stunden.
6. Waschen 20 Minuten.
7. Einlegen in verdünnte Schwefelsäure (von 1,025 specif. Gewicht) $1/2$ Stunde.
8. Abtropfenlassen und leichtes Waschen 2 Stunden und 20 Minuten.
9. Einlegen in sehr schwache Chlorkalklösung 3 Stunden.
10. Waschen während 20 Minuten.
11. Kochen in Sodalösung (30 Pfd. auf 3000 Pfd. Zeug) 6 Stunden.
12. Waschen 20 Minuten.
13. Einlegen in Chlorkalklösung (schwach wie bei 9.) 10 Stunden.
14. Waschen 20 Minuten.
15. Einlegen in verdünnte Schwefelsäure von 1,025 specif. Gewicht 20 Minuten.
16. Abtropfenlassen und vollständiges Waschen 1 Stunde 20 Minuten.

Sollen feine Mousseline gebleicht werden, so lässt man das Kalkmilchbad weg und ersetzt es durch ein Sodabad.

Bleichen von Thierwolle.

Das Färben der Thierwolle geschieht sowohl in der Flocke als in Garnsträhnen, und in Stücken; gebleicht wird dagegen nicht oder nur zu ganz besonderen Zwecken in der Flocke, weil bei deren weiterer Verarbeitung das Weiss Noth leiden würde, es bleibt also nur die Betrachtung der Garn- und Stückbleiche übrig. Um die Operationen, die zum Weissmachen der Wolle angewendet werden, zu verstehen, haben wir zuerst einen Blick auf die Zusammensetzung der Rohwolle zu werfen.

Die Flockwolle kommt nie ganz so unrein in die Fabrik, wie sie sich auf dem Thiere selbst findet, da vor der Schur eine Waschung mit derselben vorgenommen wird. Durch dieses Waschen wird entfernt theils mechanisch anhängender Schmutz, Thon, Erde u. s. w., theils ein gewisser Theil des sogenannten „Schweisses“, der, von der Ausdünstung des Thieres herstammend, wesentlich eine Art Seife bildet und aus Kali und einer fetten Substanz besteht.

Faisst untersuchte a. ungewaschene Merinowolle mit weniger reichlichem und ziemlich leicht löslichem Schweiss; b. solche mit reichlichem und mehr klebrigem Schweiss; c., d., e. und f. Merinowolle mit der die Pelzwäsche vorgenommen worden. Die Resultate sind:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Sand, Thon und andere in verdünnter Salzsäure unlösliche Unreinigkeiten .	5,5	15,1	—	—	—	—
Eisenoxyd	0,4	0,6	0,20	0,2	0,3	0,3
Kohlensaurer Kalk . . .	0,4	1,1	0,74	1,1	0,7	0,9
Fettsubstanz (d. i. Schweiss und Wollfett)	44,3	47,7	21,00	40,0	27,0	16,6
Reines Wollhaar	38,0	28,5	72,00	56,0	64,8	77,7
Feuchtigkeit, der lufttrockenen Wolle anhängend .	11,4	7,0	6,06	2,7	7,2	4,5

Unter Fettsubstanz hat man einestheils den eigentlichen Schweiss, also das verseifte Fett zu verstehen, anderntheils unverseiftes Fett. Durch die Pelzwäsche wird nur der erstere Theil entfernt, das Fett aber bleibt, namentlich wenn nur kaltes Wasser angewandt worden, meist auf der Wolle zurück. Man nennt die in der Fabrik vor allen anderen vorzunehmende Operation die Fabrikwäsche oder das Entschweissen, Entfetten (*degraissage*, *dessuintage*, *scouring*). Es wird dazu angewendet: 1. in seltneren Fällen reines Wasser auf 50° bis 75° C. erhitzt, oder häufiger 2. Seifenwasser (5 bis 15 Pfd. Seife auf 100 Pfd. Wolle), oder 3. Sodalösung (5 Pfd. Sodakrystalle auf 100 Pfd. Wolle) oder gefaulten Urin, der mit seinem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Diese Flüssigkeiten werden auf 50° bis 70° C. in einem Kessel erwärmt und die Wolle darin herumgeführt. Länger als 10 bis 15 Minuten wird aber nicht so verfahren, weil die Wolle dadurch rauh würde. Ist sie herausgenommen und abgekühlt, so wird sie in einen Lattenkasten geworfen und in diesem in fliessendes Wasser gebracht oder einem hochherabfallenden Wasserstrahl ausgesetzt, damit sie ausgewaschen werde.

Vor dem Verspinnen der Wolle erfolgt, bei der Streichwollspinnerei immer, bei der Kammwollspinnerei in der Regel, das Einfetten der Wolle, weil dieselbe bei den Processen des Kämmens oder Krempelns sich zu rauh zeigt, eine Eigenschaft, die zu vielfachem Zerreissen Anlass giebt. Es wird auf je 100 Pfd. Wolle 10 bis 20 Pfd. Oel eingespritzt und durch mechanisches Umarbeiten möglichst gleichmässig auf derselben vertheilt. Dieser Umstand übt natürlich auf das Bleichverfahren wesentlichen Einfluss, indem begreiflicherweise dies Fett vor Allem wieder aus der Wolle entfernt werden muss.

Beim Wollbleichen von Zeugstücken ist namentlich darauf zu achten, dass dieselben durch den Einfluss warmer Laugen sich etwas zusammenziehen, was ganz ungleichmässig geschieht, wenn das Zeugstück nicht gleichmässig stark angespannt ist. Das Passiren durch Laugen wird deshalb immer so vorgenommen, dass die Stücke aufgerollt und im angespannten Zustande über eine Reihe von Walzen, die in dem Bade angebracht sind, hingeführt werden.

Ein für Wollstoffe gebräuchliches Verfahren der Bleiche ist folgendes:

Man bereitet zuerst eine Sodalauge aus 19½ Pfd. Sodakrystallen

auf 100 Pfd. Wasser und eine Seifenlauge aus 18 Pfd. Seife auf 100 Pfd. heisses Wasser.

Die Stücke werden dann:

1. Hindurchgeführt durch ein Sodabad, das 6 Liter obiger Sodalauge für jede Walze, worauf 4 Stücke Wollenzeug aufgewickelt sind, enthält. Dies Bad ist auf 50° C. erhitzt, und die Berührung der Wolle mit der Lauge dauert 10 bis 20 Minuten.

2. Passiren während 15 bis 20 Minuten durch ein auf 50° C. erwärmtes Seifenbad, in welchem 6 Liter obiger Seifenlauge auf je 4 Stücke Zeug enthalten sind.

3. Aufhängen in der Schwefelkammer während 8 bis 10 Stunden. Es werden darin auf je 40 Stücke Zeug 14 Pfd. Schwefel verbrannt.

4. Durchziehen durch ein Sodabad von 45° C. während 10 Minuten (es enthält 1 Liter obiger Sodalauge für je 4 Stücke Zeug).

5. Durchgehenlassen durch ein Seifenbad von 50° C. während 20 Minuten, das auf je 4 Stücke 4 Liter Seifenlauge enthält.

6. Durchgehenlassen durch eine Kufe mit lauem Wasser und Ausringen.

7. Aufhängen in der Schwefelkammer während 8 bis 10 Stunden.

8. Durchziehen durch ein Sodabad 10 Minuten lang, dessen Zusammensetzung wie oben 4. ist.

9. Durchziehen durch ein Seifenbad, wie oben 5.

10. Auswaschen in lauem Wasser und Ausringen.

11. Drittes Aufhängen in der Schwefelkammer, wie oben 3.

12. Durchnehmen durch ein Sodabad, wie 4.

13. Durchziehen durch eine Kufe mit lauem Wasser.

14. Durchnehmen durch ein Blaubad, worin Thonerdehydrat und Indigocarmin nebst einer sehr schwachen Seifenlösung sich befinden.

Etwas einfacher und vortheilhafter darum, weil die Stücke besser vorbereitet in die Schwefelkammer kommen, ist folgendes Verfahren:

Die gewaschenen Stücke werden

1. zweimal durch ein Soda- und Seifenbad von 60° bis 65° C. gezogen, worin (für je 40 Stücke Zeug) 40 Pfd. Sodakrystalle und 8 Pfd. Seife gelöst sind.

2. Waschen in lauem Wasser.

3. Zweimaliges Durchziehen durch eine Sodalauge von 60° bis 65° C., worin 20 Pfd. Sodakrystalle gelöst sind.

4. Waschen in lauem Wasser.

5. Aufhängen während 10 Stunden in der Schwefelkammer, worin auf je 1 Stück Zeug 1/2 Pfd. Schwefel verbrannt wird.

6. Waschen in lauwarmem Wasser.

7. Zweimaliges Durchnehmen durch eine Sodalauge, worin 14 Pfd. Sodakrystalle gelöst sind.

8. Das Nämliche zweimal, nur mit dem Unterschiede, dass 10 Pfd. Sodakrystalle in der Lösung sind. Die Bäder 7. und 8. haben eine Temperatur von 60 bis 65° C.

9. Waschen in heissem Wasser.

10. Aufhängen in der Schwefelkammer, worin 1/3 Pfd. Schwefel auf jedes Zeugstück verbrannt wird.

11. Durchziehen durch laues Wasser.

12. Durchnehmen durch das Blaubad (wie in dem vorher beschriebenen Processe).

Bleichen von Seide.

Die Faden der Cocons sind entweder weiss oder gelb. Die Rohseide enthält ausser der reinen Seidenfaser mehr als 40 Proc. anderer Bestandtheile; Mulder charakterisirt diese wie folgt: 1. Eiweiss ungefähr 24 bis 25 Proc.; 2. Seidengallerte ungefähr 20 Proc.; 3. Wachs etwas über 1 Proc.; 4. Fett und Harz, und bei der gelben Seide überdies noch etwas Farbstoff. Alle diese den Seidenfaden überkleidenden Substanzen machen denselben rauh, und es ist zur Erreichung weich anzugreifender Seidenzeuge nöthig, diese Stoffe grösstentheils zu entfernen. Man nennt diesen Process Degummiren, Entschälen, oder auch wohl, weil das Verfahren meist durch Behandlung mit heissen Seifenlösungen geschieht, das Abkochen. Mit dem Process des Abkochens wird auch der grösste Theil des gelben Seidepigments entfernt, ohne dass die Seide eigentlich weiss würde. Da aber durch das Abkochen die Seide viel an Gewicht verliert, kommt es auch vor, dass Rohseide gebleicht und gefärbt wird. Um dieser den Farbstoff ohne zu grossen Gewichtsverlust zu entziehen, bedarf es eines anderen Verfahrens.

Die abgekochte Seide wird durch „Schwefeln", d. h. Aufhängen im befeuchteten Zustande in einen grossen Kasten, worin Schwefel verbrannt wird, vollends gebleicht. Man braucht auf 20 Pfd. Seide etwa 1 Pfd. Schwefel, und giebt, um ganz weisse Seide herzustellen, etwa vier Schwefelungen von je 12 bis 16 Stunden.

Für Rohseide oder sogenannte souplirte Seide, d. h. solche, die nur etwas weicher gemacht werden soll, aber nicht so viel an Gewicht verlieren darf als die abgekochte, dient ein ganz verschiedenes Bleichverfahren. Als Bleichflüssigkeit dient ein Gemisch von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure; letztere wird auch zuweilen weggelassen. Diese Säuren, deren erste beiden im Verhältniss von 7 Thln. Salzsäure zu 3 Thln. Salpetersäure gemischt werden, sind mit Wasser so zu verdünnen, dass die Lösung nur 3° B. zeigt. In dies Gemisch hängt man, unter mehrmaligem Umziehen, die Seidensträhne 2 bis 3 Stunden lang ein, zieht sie nach dieser Zeit aus, ringt sie aus, und wäscht sie zweimal, um sie zuletzt noch mehreren Schwefelungen zu unterwerfen. Zuweilen lässt man dem Bleichen in dem Säuregemisch ein Einweichen in einem Seifenbade vorangehen, und giebt ein solches auch noch nach dem Säurebad und vor den Schwefelungen. Das Verfahren für Rohseide unterscheidet sich nicht wesentlich von dem für souplirte Seide gebräuchlichen.

Anhangsweise sollen noch einige Notizen hier gegeben werden über Bleichen anderer Stoffe.

Bleichen von Rosshaaren. Die weissen Rosshaare müssen zu verschiedenen Zwecken noch gebleicht werden. Die trübsten Theile der Haare, die Spitzen der Schweifhaare, werden abgeschnitten, weil diese mit Schmutz behafteten Stücke niemals die Weisse des übrigen Theils erreichen. Der Bleichprocess besteht in einem kräftigen Umspülen in handwarmen nicht zu starken Sodalösungen, Einhängen der gewaschenen Haare in den Schwefelkasten und mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen.

Bleichen von Stroh kann bewirkt werden durch Einweichen in heissem Wasser, mehrmaliges Erhitzen desselben während

mehrere Tage, sodann durch schwache Chlorkalk- oder Chlornatronbäder abwechselnd mit Einlegen in schwache alkalische Laugen.

By.

Bleichererde. Unter diesem Namen kommt bisweilen ein reiner Thon im Handel vor, der dem Papierzeug zur Erhöhung der weissen Farbe zugesetzt wird.

Bleichflüssigkeit. Mit diesem Namen bezeichnet man jetzt meistens eine Lösung von Chlorkalk, unreinem unterchlorigsauren Kalk; seltener versteht man die Lösungen von unreinem unterchlorigsaurem Kali (Chlor- oder Bleichkalilösung, *Eau de Javelle*), oder von unterchlorigsaurem Natron (*Eau de Labaraque*, Chlor- oder Bleichnatron) darunter (s. unter Chlorsäuren bei Unterchlorigsauren Salzen).

Fe.

Bleichkalk s. unterchlorigsaurer Kalk bei unterchlorigsaure Salze unter Chlorsäuren.

Bleichlorid. Pb Gl. Hornblei, *Magisterium Plumbi.* Chlor verbindet sich nur langsam und ohne Feuererscheinung mit dem Blei. Kalte Salzsäure greift das Blei nur unter Mitwirkung von Luft an und auch dann nur langsam, beim Erhitzen löst sie es schwierig unter Wasserstoffentwickelung. Man stellt es dar durch Kochen von Bleioxyd oder kohlensaurem Blei mit Wasser, dem man so lange Salzsäure zutropft, als das entstehende Chlorblei gelöst wird, oder man fällt concentrirte Bleilösungen durch Zusatz von Salzsäure oder Chlornatrium.

Beim Kochen von Schwefelblei, auch von Bleiglanz mit concentrirter Salzsäure, entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Chlorblei. Löst man 1 Thl. salpetersaures Blei in 4 Thln. Wasser, bringt die Lösung in einen hohen Glascylinder und auf den Boden ein dichtes Stück sublimirten Salmiak, so bildet sich in kurzer Zeit eine baumartige Verzweigung von auskrystallisirendem Chlorblei (theils indem die durch Ausfällung von Bleisalz leichter gewordene Flüssigkeit aufsteigende Ströme erzeugt, theils indem das ausgeschiedene dendritische Chlorblei fortwährend durch Haarröhrchenanziehung Salmiaklösung aufsaugt), welche Masse das ganze Gefäss wie ein Busch füllt und so fest ist, dass sie herausgezogen werden kann.

Das Chlorblei ist in 135 Thln. kalten Wassers und in weniger als 30 Thln. siedendem löslich, und schiesst daraus in schönen, langen, flachen Krystallnadeln an. In concentrirter Salzsäure ist es löslicher als in verdünnter, es fällt daher aus der Lösung nieder bei mässiger Verdünnung mit Wasser, aber auch in Wasser ist es löslicher als in verdünnter Salzsäure, von der es 1600 bis 1700 Thle. zur Lösung bedarf, und wird daher aus der gesättigten wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure gefällt. In schwachem Weingeist ist es etwas löslich, in 76procentigem nur sehr wenig, in Alkohol von 94 Procent gar nicht. Chlorcalcium beschränkt seine Löslichkeit in Wasser sehr, und auf Zusatz selbst sehr verdünnter Chlorcalciumlösung bleibt in 534 Thln. Wasser nur 1 Thl. Chlorblei gelöst. In der Lösung von unterschwefligsauren Alkalien und von essigsaurem Natron ist Chlorblei viel leichter löslich als in Wasser, so dass aus einer Lösung von 190 Thln. Bleizucker durch 58,5 Thle. Chlornatrium nur 43 bis 48 Thle. Chlorblei niederfallen, während 139 gebildet werden. Die Lösung in con-

centrirter Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sofort aber bei Verdünnung mit Wasser. Eine Lösung von Chlorblei, mit salzsäurehaltendem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, giebt Chlorblei-Schwefelblei (s. unter Bleisulfuret). Eine wässerige Lösung von Chlorblei, mit Salmiak versetzt, wird durch Schwefelsäure nicht gefällt. Bei Luftabschluss schmilzt es und kann schwierig sublimirt werden, es erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, durchscheinenden, zerspringenden Masse, früher Hornblei genannt, von 5,8 specif. Gewicht. Beim Erhitzen an der Luft raucht es stark schon wenn es kaum glüht, wird dabei gelb und enthält dann Bleioxyd. Beim Glühen desselben in einem Strome von Kohlenoxydgas bildet sich, nach Göbel, Chlorkohlensäure, $CO€l$, unter Abscheidung von Blei. Das Chlorblei absorbirt reichlich Ammoniakgas (s. unten). In Phosphorwasserstoff mässig erwärmt, entweicht Salzsäure und Phosphor destillirt, während sich metallisches Blei abscheidet. Eine Auflösung von unterchloriger Säure verwandelt es in Bleisuperoxyd.

Bleichlorid, basisches. Das Bleichlorid lässt sich in allen Verhältnissen mit Bleioxyd zusammenschmelzen, bei beträchtlichem Oxydgehalt wird es gelb gefärbt. Salpetersäure zieht das Oxyd leicht aus, neutrales Chlorblei hinterlassend. Nimmt man auf 4 Thle. Chlorblei nur 1 Thl. Bleioxyd, so entsteht eine gelblich perlgraue Masse, welche in Wasser stark aufschwillt.

Einfach-basisches Chlorblei, $Pb€l + PbO$, wird, nach Brandes, durch Digestion frisch gefällten Bleichlorids mit concentrirter Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in der Kälte erhalten; es wird dabei Essigsäure frei, welche die Bildung einer basischeren Verbindung verhindert. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn in eine Bleizuckerlösung Kochsalzlösung getropft wird. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser $2(Pb€l + PbO) + aq$. Durch Erhitzen verliert sie leicht ihr Wasser, schmilzt zu einer dunkelgelben, beim Erstarren fast weiss werdenden Masse.

Pattinson stellt diese Verbindung im Grossen dar, indem er feingepulverten Bleiglanz mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt. Es entweicht Schwefelwasserstoff, welches er in einem grossen Gasometer von Guttapercha auffängt und zur Bildung von Schwefelsäure verwendet, indem er es in den gewöhnlichen Bleikammern verbrennt. Man lässt die Flüssigkeit auf dem ungelösten Rückstande vollständig erkalten, giesst sie ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, um die leicht löslichen Chlorverbindungen des Kupfers und Eisens auszuziehen, und trägt ihn in einen Kessel mit siedendem Wasser allmälig ein. Da er zum grössten Theile aus Chlorblei besteht, welches in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, so bleibt nur die Bergart, fast stets vorhandenes Chlorsilber und etwa unzersetztes Schwefelblei zurück. Unter Zusatz von Kalk schmilzt man diesen Rückstand und gewinnt ein etwas bleihaltiges Silber selbst aus Bleierzen, die so arm an Silber sind, dass sie weder durch das gewöhnliche Abtreiben, noch durch Pattinson's Concentrationsprocess (s. Silber) nutzbringend zu Gute gemacht werden können. In die heisse, klare Lösung von Chlorblei wird sehr dünner Kalkbrei gegossen, der so viel Kalk enthält, dass dadurch nur die Hälfte der Salzsäure aufgenommen werden kann. Es entsteht sogleich der Niederschlag von einfach-basischem Chlorblei, das mit Nutzen als Ersatz für Bleiweiss in der Ma-

lerei angewendet wird. Es deckt mit Oel angerieben gut und färbt sich im Dunkeln nicht leichter gelb als Bleiweiss. Auch durch Spuren von Schwefelwasserstoff in der Luft wird es nicht leichter als Bleiweiss verändert.

Zweifach-basisches Chlorblei, PbCl + 2PbO, kommt unter dem Namen Mendippit bei Mendipp in Sommersetshire vor. Es ist leicht löslich in Säuren und schmilzt leicht.

Dreifach-basisches Chlorblei: PbCl + 3PbO. Wenn eine Lösung von neutralem Chlorblei mit kaustischem Ammoniak versetzt wird, so erhält man diese Verbindung als weisses Pulver mit 7 Proc. oder 4 Aeq. Wasser, welches beim Erhitzen leicht entweicht. In der Glühhitze schmilzt es und giebt beim Erkalten eine blassgelbe Masse. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung löslicher basischer Bleisalze mit löslichen Chlormetallen, oder wenn Bleioxyd mit Kochsalzlösung digerirt wird.

Nach Turner's Vorschrift mengt man Bleioxyd mit $^1/_4$ bis $^1/_8$ Kochsalz und begiesst mit Wasser. Unter Erwärmung schwillt die Masse bald auf, es entsteht durch Zersetzung eines Theiles des Kochsalzes kaustisches Natron, von dem sehr wenig Blei gelöst wird, und basisches Chlorblei. Nach dem Auswaschen liefert der getrocknete Niederschlag mässig geglüht ein gelbes Pulver, welches unter dem Namen Turner's Gelb, *Patent yellow*, *Jaune breveté*, bekannt ist.

Das wasserhaltige dreibasische Bleichlorid ist schon weit früher als Pattinson's einfach-basisches Chlorid zum Anstrich als Ersatz für Bleiweiss empfohlen worden; es deckt aber viel weniger gut.

Siebenfach-basisches Chlorblei, PbCl + 7PbO, bildet sich, wenn man 10 Thle. Mennige mit 1 Thl. Salmiak schmilzt. Es entsteht Chlorblei, welches mit Bleioxyd zusammenschmilzt; das Ammoniak wird unter Freiwerden von Stickstoff zerlegt, während der Wasserstoff einen Theil des Bleioxyds reducirt. Das metallische Blei sammelt sich am Boden des Tiegels; die geschmolzene Masse sieht gelb aus. Man giesst sie in parallelepipedische Formen, wo sie zu einer äusserlich bräunlichen Masse mit glänzend blätterigem Bruche erstarrt; sehr langsam abgekühlt, bilden sich würfelförmige Krystalle; durch feines Zerreiben erhält man ein angenehm gelbes Pulver, Cassler Gelb.

Von Salpetersäure wird das siebenfach-basische Chlorblei in neutrales verwandelt, indem sich das Bleioxyd auflöst. In Kalilauge ist es vollkommen auflöslich.

Das dreifach-basische Chlorblei verbindet sich mit den alkalischen Chlorüren zu Doppelsalzen, welche Becquerel durch Anwendung eines lange anhaltenden schwachen elektrischen Stromes dargestellt hat. Die beiden Schenkel eines Hebers trennte er durch feuchten Thon, brachte in den einen salpetersaure Bleioxydauflösung, in den anderen eine concentrirte Solution von einem alkalischen oder erdigen Chlorür, und verband beide Auflösungen durch einen Kupferstreifen, dessen Enden fast den Thon berührten. Auf solche Art bildeten sich nach längerer Zeit an dem Kupfer in dem alkalischen Chlorür kleine Krystalle des Doppelsalzes in Tetraëderform, welche von Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden.

Das Bleichlorid verbindet sich mit Ammoniak; nach H. Rose absorbiren 100 Thle. des ersteren 9,27 Thle. Ammoniakgas, was einer

Verbindung = $2\,PbCl + 2\,NH_3$ entspricht. Durch Erhitzen entweicht das Ammoniak aus dieser Verbindung leicht.

Wird Bleichlorid mit essigsaurem Bleioxyd, beide in heissen wässerigen Lösungen, gemengt und zur Krystallisation eingedampft, so bildet sich eine Doppelverbindung beider: $PbCl + 5\,(PbO\,.\,C_4H_3O_3) + 15\,aq$. Die Krystalle sind glänzend und farblos, verwittern leicht an der Luft, werden durch Uebergiessen mit Weingeist zersetzt, und sind in wenig Wasser löslich (Poggiale[1]). *V.*

Bleichlorid-Schwefelblei s. unter Bleisulfuret.

Bleichpulver, syn. Chlorkalk, s. unterchlorigsaure Salze unter Chlorsäuren.

Bleichsäure ist früher das Chlor wegen seiner Wirkung auf Farbstoffe genannt.

Bleichsalze sind die unterchlorigsauren Salze wegen der bleichenden Wirkung der unterchlorigen Säure genannt (s. unter Chlorsäuren).

Bleichwasser wird eine Lösung von Chlorgas in Wasser, gewöhnlicher die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes genannt.

Bleicyanid, $PbCy$; erhält man durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Cyankalium als ein weisses Pulver, welches in starken Säuren, nicht aber in alkalischen Cyanmetallen auflöslich ist, und bei der trockenen Destillation ein Bleicarburet hinterlässt, welches, wenn die Temperatur nicht zu sehr gesteigert wurde, pyrophorisch ist. Vom Chlor wird das Cyanblei vollständig zerlegt. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, bildet es Cyansilber; beim Erhitzen schwärzt sich indessen das Ungelöste, während aus der Auflösung beim Erkalten ein weisser krystallinischer Niederschlag, vielleicht basisch-salpetersaures Bleioxyd, sich absetzt (Wöhler[2]).

Basisches Bleicyanid, $PbCy\,.\,PbO + HO$, erhält man, nach Kugler[3]), wenn basisch-essigsaures Bleioxyd durch Blausäure unter Zusatz von Ammoniak gefällt wird, als gelblich weissen Niederschlag, der beim Erhitzen an der Luft leicht verglimmt und reines Bleioxyd hinterlässt; dabei entwickelt sich anfangs Cyan. *V.*

Bleierde, dichter oder erdiger Cerussit, im Gemenge mit Thonerde und Wasser enthaltendem Silicat, Eisenoxyd u. s. w. (siehe auch Bleiniere).

Bleierze werden diejenigen Minerale genannt, welche Blei als wesentlichen Bestandtheil enthalten und bei reichlichem Vorkommen zur Gewinnung des Bleies benutzt werden. Hin und wieder findet man einzelne Species als Bleierz besonders bezeichnet, diesem Worte aber Zusätze beigefügt, welche auf Farbe und andere Eigenschaften Bezug haben, wie die Namen Weiss-, Schwarz-, Braun-, Gelb-, Roth-, Grün-, Blau-, Bunt-Bleierz, Schwerbleierz, Scheelbleierz u. a.,

---

[1]) Compt. rend. T. XX, p. 1180. — [2]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 235. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 63.

welche nur als Trivialnamen zu gebrauchen sind. Bis jetzt sind nachfolgende Bleiverbindungen bekannt:

Altait, Tellurblei, $Pb\,Te$.
Anglesit, Bleisulfat, Bleivitriol, $PbO.SO_3$.
Basisch-molybdänsaures Bleioxyd, $3\,PbO.MO_3$.
Binnit, Skleroklas, Arsenomelan, $2\,PbS.AsS_3$.
Blei, gediegenes Blei, Pb.
Bleiglätte, Bleioxyd, PbO.
Bleigummi, Gummibleispath, $6(3\,HO.Al_2O_3) + 3\,PbO.PO_5$.
Boulangerit; ihm sich anreihend Plumbostib, Embrithit, $3\,PbS.SbS_3$.
Bournonit; ihm sich anreihend Wölchit, $(2\,PbS + Cu_2S).SbS_3$.
Brongniardit, $(PbS + AgS).Sb_2S_3$.
Caledonit, $\left.\begin{matrix}PbO\\CuO\end{matrix}\right\}CO_2 + PbO.SO_3$.
Cerussit, Bleicarbonat, Weiss-, Schwarzbleierz, $PbO.CO_2$.
Chilëit, $6\,PbO.VO_3 + 6\,CuO.VO_3$.
Chiviatit, $2\,PbS.3\,BiS_3$.
Clausthalit, Selenblei, Selenbleiglanz, $Pb\,Se$.
Cotunnit, Chlorblei, $PbCl$.
Cuproplumbit, $2\,PbS + Cu_2S$.
Dechenit, Aräoxen, $PbO.VO_3$ mit ZnO.
Descloizit, $2\,PbO.VO_3$.
Eusynchit, $PbO.VO_2 + Pb.VO_3$.
Freieslebenit, Schilfglaserz, $(3\,PbS + 2\,AgS).2\,SbS_3$.
Galenit, Schwefelblei, Bleiglanz, PbS.
Heteromorphit, Federerz, Plumosit, $2\,PbS.SbS_3$.
Jamesonit, $3\,PbS.2\,SbS_3$.
Kilbrickenit, $6\,PbS.SbS_3$.
Kobellit, $4(3\,PbS.BiS_3) + (3\,FeS.SbS_3)$.
Krokoit, Rothbleierz, Kallochrom, $PbO.CrO_3$.
Lanarkit, Kohlenbleivitriol, Bleisulfocarbonat, $PbO.CO_2 + PbO.SO_3$.
Leadhillit, klinorhombisches Bleisulfotricarbonat, $3(PbO.CO_2) + PbO.SO_3$.
Lerbachit, Selenquecksilberblei, $(Pb,Hg)Se$.
Linarit, Kupferbleivitriol, Bleilasur, $CuO.HO + PbO.SO_3$.
Maltockit, $PbCl + PbO$.
Mendipit, $PbCl + 2\,PbO$.
Meneghinit, $4\,PbS.SbS_3$.
Mennige, $2\,PbO.PbO_2$.
Mimetesit, Mimetit, Mimetene, Grünbleierz; diesem sich anreihend der kalk- und phosphorhaltige Hedyphan, $3(3\,PbO.AsO_5) + PbCl$.
Nagyagit, Blättertellur, $(Pb,Au)(Te_2,S_2)$.
Patrinit, Nadelerz, Belonit, Aikinit, $(2\,PbS + Cu_2S).BiS_3$.
Phönicit, Melanochroit, Phönikochroit, $3\,PbO.2\,CrO_3$.
Phosgenit, Bleihornerz, Hornblei, $PbO.CO_2 + PbCl$.
Plagionit, $4\,PbS.3\,SbS_3$.
Plattnerit, Braunbleioxyd, Schwerbleierz, PbO_2.
Polytelit, lichtes Weissgiltigerz, $4(Pb,Ag)S.SbS_3$.
Pyromorphit, Grün-, Braun-, Buntbleierz, diesem sich anreihend der kalkhaltige Polysphärit, der kalk- und arsenhaltige Nussierit, $3(3\,PbO.PO_5) + PbCl$ oder PbF.
Schulzit; ihm sich anreihend der arsenhaltige Geokronit, $5\,PbS.SbS_3$.
Selenbleispath, $PbO.SeO_3$.
Stolzit, Scheelbleierz, $PbO.WO_3$.
Sulzannit, rhomboëdrisches Bleisulfotricarbonat, $3(PbO.CO_2) + PbO.SO_3$.
Vanadinit, $3(3\,PbO.VO_5) + PbCl$.
Vauquelinit $\left.\begin{matrix}2\,PbO\\CuO\end{matrix}\right\}2\,CrO_3$.
Wulfenit, Gelbbleierz, Bleigelb, $PbO.MO_3$.
Zinkenit, $PbS.SbS_3$.

Bei Selenkupferblei (Cu, Se, Pb), Beudantit ($PbO, Fe_2O_3, SO_3, AsO_5, PO_5, HO$), Bleiniere ($PbO, SbO_5, HO$), Karminspath ($PbO, Fe_2O_3, AsO_5$), Kenngottit ($PbS, AgS, SbS_3$) und Schapbachit, Silberwismuthglanz, Wismuthsilbererz oder Wismuthbleierz (PbS, AgS, BiS_3) sind die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile nicht bestimmt.

K.

Bleiessig, Bleiextract, *Acetum* s. *Extractum plumbicum* s. *saturninum*, *Liquor plumbi acetici basici*, s. *hydro-acetici.* Dieses seit alten Zeiten als äusserliches Heilmittel angewendete Präparat ist im Wesentlichen eine Auflösung von zwei- oder dreifach-basisch-essigsaurem Bleioxyd, je nach der Bereitungsweise. Sie wurde ursprünglich durch Kochen von rohem oder destillirtem Essig mit Bleiglätte oder Massicot dargestellt; die nach längerem Kochen erhaltene alkalische Flüssigkeit ward von dem nicht gelösten abfiltrirt, und das Filtrat durch Eindampfen bis zum specif. Gewichte 1,5 concentrirt. Jetzt stellt man diese Flüssigkeit auf einfacherem Wege ausschliesslich durch Auflösen von Bleioxyd (Glätte) in einer wässerigen Lösung von neutralem essigsauren Blei dar. Reines Bleioxyd löst sich schon in der Kälte, leichter in der Wärme, vollständig in Bleizuckerlösung; die gewöhnliche Bleiglätte enthält aber etwas und oft selbst sehr merkbare Mengen von kohlensaurem Bleioxyd, welche Verbindung unlöslich ist, und daher ungelöst zurückbleibt. Zur Darstellung eines Bleiessigs von bestimmter Zusammensetzung ist es daher nothwendig, reine trockene Bleiglätte anzuwenden, oder einfach die gewöhnliche Glätte des Handels, wenn sie sonst rein genug ist, durch Erhitzen zuerst von Wasser und Kohlensäure zu befreien. Das Erhitzen kann in einem Tiegel, besser in einem flachen eisernen Gefässe oder selbst auf einer gusseisernen Platte unter Umrühren vorgenommen werden, die Hitze darf nur so weit gesteigert werden, dass die Masse beim Umrühren dunkelbraun wird, das Oxyd darf aber nicht schmelzen; das Erhitzen muss fortgesetzt werden, bis alle Kohlensäure und das Wasser ausgetrieben sind.

Zur Darstellung des Bleiessigs bringt man die nöthigen Quantitäten von Bleizucker und Glätte mit Wasser zusammen, lässt das Gemenge an einem kalten oder mässig warmen Ort unter häufigem Umschütteln stehen, bis die Lösung fast vollständig erfolgt ist. Bei der gewöhnlichen Glätte bleibt ein weisser mehr oder weniger bedeutender Rückstand von kohlensaurem Blei, bei der reinen Glätte nach Mohr ein geringer dunkelbräunlicher Rückstand, der aus den dichtesten Theilen der Glätte besteht. Durch Absetzen oder Filtriren wird die Lösung klar erhalten. Enthielt die Glätte, was nicht selten vorkommt, Kupferoxyd, und ist daher die Flüssigkeit grünlich gefärbt, so digerirt man sie mit metallischem Blei; doch wird dadurch das Kupfer nicht vollständig gefällt. Geiseler empfiehlt daher, die Glätte zuerst mit kohlensaurem Ammoniak zu behandeln und dadurch kupferfrei zu machen, zweckmässiger ist es jedenfalls, kupferfreie Glätte anzuwenden, die häufig genug im Handel vorkommt.

Die Zusammensetzung der Lösung ist eine sehr verschiedene nach dem angewandten Verhältniss der Bestandtheile und der Reinheit der Glätte. Nach der früheren 5. Aufl. der Preussischen Pharmakopoë werden auf 6 Thle. Bleizucker 3 Thle. Bleiglätte (auf 1 Aeq. Bleizucker 0,85 Aeq. Oxyd) und 20 Thle. destillirtes Wasser, in der 6. Auflage wird ohne Ver-

änderung der sonstigen Verhältnisse 2 Thle. Bleiglätte (1 Aeq. Bleizucker auf etwa 0,56 Aeq. Bleioxyd) genommen. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit soll 1,23 bis 1,24 sein. Nach Liebig werden auf 6 Thle. Bleizucker (1 Aeq.) 7 Thle. reine Bleiglätte (2 Aeq.) und 30 Thle. Wasser genommen. Nach der Würtembergischen Pharmakopoe 6 Thle. (1 Aeq.) Bleizucker, $4\frac{1}{2}$ Thle. (nahe 1,3 Aeq.) Bleiglätte und 14 Thle. Wasser; das specifische Gewicht der klaren Flüssigkeit soll 1,360 sein.

Der Bleiessig ist eine farblose, oder bei Anwendung von unreinem Essig gelblich gefärbte Lösung, deren specifisches Gewicht nach der Darstellung zwischen 1,24 und 1,5 schwankt. Sie enthält je nach der Darstellung, nach den angewandten Mengen und der mehr oder minder vollständigen Lösung der Bestandtheile entweder halb- oder drittel-essigsaures Bleioxyd, bei Anwendung von wenig Glätte oder nach unvollständiger Lösung derselben auch noch neutrales Salz, das letztere ist bei dem Präparat der Preussischen Pharmakopoe der Fall; das Liebig'sche Präparat ist drittel-essigsaures Salz. Die Flüssigkeit ist, wenn sehr concentrirt, schwer beweglich, etwas dickflüssig (Bleiextract), schmeckt süsslich herbe, reagirt alkalisch. Der Bleiessig muss in verschlossenen Gefässen gegen Zutritt der Luft aufbewahrt werden, weil er sonst Kohlensäure anzieht und basisch-kohlensaures Bleioxyd (Bleiweiss) mit etwas basisch-essigsaurem Salz sich abscheidet. Er ist in reinem Wasser löslich, mit Kohlensäure haltendem Wasser gemengt, bildet er eine milchige Flüssigkeit. Eine solche Lösung ist seit alten Zeiten als Goulardisches Wasser oder G. Wundwasser, Bleiwasser, *Aqua Goulardi* oder *Aqua vegeto-mineralis G.*, *Aqua plumbica* s. *saturnina*, officinell; nach den gewöhnlichen Vorschriften wird 1 Unze Bleiextract mit 48 Thln. Brunnenwasser gemengt, meistens mit Zusatz von etwas (1 bis 2 Unzen) Alkohol; das so erhaltene trübe Wasser enthält basisch-kohlensaures Blei, und wenn das Brunnenwasser schwefelsaure Salze enthielt, auch schwefelsaures Bleioxyd im ungelösten feinvertheilten Zustande. Die Preussische Pharmakopoe hat noch eine Auflösung von Bleiessig in destillirtem Wasser als Bleiwasser, *Aqua plumbi*; diese Auflösung zeigt, weil das Wasser nur wenig Kohlensäure enthält, nur eine geringe Trübung.

Der Bleiessig wird, wenn die Lösung concentrirt ist, auch durch Alkohol gefällt; die wässerige Lösung gerinnt auf Zusatz von Lösungen des Quecksilbersublimats, des arabischen Gummis, von Eiweiss, Milch und den meisten Pflanzenauszügen. Reines Ammoniak fällt den Bleiessig nicht, enthält es kohlensaures Salz, so entsteht eine Trübung; zeigt sich eine blaue Färbung, so enthält das Präparat Kupfer in Lösung.

Fe.

Bleiextract s. Bleiessig.

Bleifahlerz nannte Hausmann ein Mineral von Andreasberg am Harz, welches, nach Klaproth, 34,50 Blei, 16,25 Kupfer, 16,00 Antimon, 13,75 Eisen, 2,25 Silber, 13,50 Schwefel enthält. Neuerdings[1]) hält er dasselbe für einen durch Beimengungen verunreinigten Bournonit, was vielleicht möglich ist, aus den Zahlen der Analyse aber nicht gut hervorgeht. *K.*

Bleifluorid. PbF. Es wird durch Fällung von essigsaurem

[1]) Hausmann, Handbuch d. Mineralogie. Bd. II, S. 172.

Bleioxyd durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Zersetzung von kohlensaurem Bleioxyd mittelst der letzteren erhalten. Es bildet ein weisses, in Wasser wenig lösliches, leicht schmelzbares Pulver, welches sich jedoch in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure auflöst, von denen es beim Abdampfen zersetzt wird.

Wenn man dieses Salz mit kaustischem Ammoniak übergiesst, oder eine Fluorverbindung mit Bleioxyd zusammenschmilzt, so bildet sich ein basisches Fluorblei, welches leichter auflöslich ist als das neutrale. Diese Auflösung schmeckt zusammenziehend, und setzt beim Stehen an der Luft kohlensaures Bleioxyd ab, gemengt oder verbunden mit Fluorblei.

Ein Chlor-Fluorblei, PbF . PbGl nach Berzelius, entsteht bei der Fällung von Chlorblei mit Fluornatrium, oder von essigsaurem Bleioxyd mit einem Gemenge von 2 Thln. Fluornatrium und 3 Thln. Chlornatrium. Dies Doppelsalz löst sich in Wasser schwer aber ohne Zersetzung auf; auch in Salpetersäure ist es auflöslich, und beim Erhitzen schmilzt es. *V.*

Bleigelb s. Wulfenit.

Bleiglätte, Silberglätte s. Bleioxyd S. 63.

Bleiglätte, natürliche; gelbes Bleioxyd. Das Vorkommen derselben als Mineral wurde längere Zeit als zweifelhaft betrachtet. Es sollte, nach v. Gerolt [1]), unter vulcanischen Producten des Popocatepetl in Mexico, nach John [2]) bei Eschweiler in Baden vorgekommen sein, während das von Breinig bei Stolberg unweit Aachen von Nöggerath [3]) als Kunstproduct erklärt wurde. Derselbe berichtete neuerdings über ein Vorkommen bei Zomelahuacan in Vera-Cruz [4]), dabei die anderen Vorkommnisse ausführlich beurtheilend. Auch Wöhler [5]) theilte Einiges über jenes mit, so wie C. Koch über Bleiglätte von Greifenstain in Nassau berichtete [6]). Die mineralogische Charakteristik ist noch sehr mangelhaft bestimmt, da die Substanz nie ganz rein ist. Nach Pugh ist das specifische Gewicht der mexicanischen = 7,83 bis 7,98. *K.*

Bleiglättepflaster, *Emplastrum Lithargyri simplex*, eine Verbindung von fetten Säuren mit Bleioxyd, durch Kochen von Bleiglätte mit Oel dargestellt (s. unter Emplastrum).

Bleiglanz, Schwefelblei, Glanz, hexaëdrischer Bleiglanz, Bleischweif, Bleimulm, Bleischwärze, Blaubleierz, Alquifoux, Galenit, Galena, *Galène*, *Plomb sulfuré*, *Sulphuret of Lead*, *Blue Lead*. Formel PbS, zuweilen etwas Silber, Antimon, Eisen u. a. enthaltend. Ausgezeichnet durch seine häufig vorkommenden und oft sehr schönen Krystalle, welche dem tesseralen Systeme angehören. Gewöhnliche Formen sind das Octaëder, Hexaëder und Rhombendodecaëder, für sich oder in Combinationen, andere untergeordnet; die Krystalle auf- und eingewachsen, verwachsen zu körnigen Aggregaten, bis dicht (Bleischweif), derb, eingesprengt, ge-

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1832, S. 202. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. IV, [3.] S. 222. — [3]) Magaz. d. Berlin. naturf. Freunde Bd. VII, S. 53. — [4]) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. VI, S. 674. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 128. — [6]) Kenngott's Uebers. min. Forsch. 1856 u. 1857, S. 143.

strickt, röhrenförmig, traubig, nierenförmig, in geflossenen Gestalten, zerfressen, angeflogen, erdig (Bleimulm, Bleischwärze), in Pseudomorphosen nach Pyromorphit (Blaubleierz). Sehr vollkommen spaltbar parallel den Hexaëderflächen, Bruch daher nicht wahrnehmbar; beim dichten Zustande flachmuschelig bis eben. Bleigrau, zum Theil etwas ins Röthliche fallend, auch bunt angelaufen, meist stark metallisch glänzend, undurchsichtig, Strich graulichschwarz. Härte = 2,5, milde, aber wegen der vollkommenen Spaltbarkeit leicht zersprengbar, specif. Gewicht = 7,4 bis 7,6. Vor dem Löthrohre heftig zerknisternd, schmelzbar und Bleikorn gebend, wenn der Schwefel verflüchtigt ist. In Salpetersäure auflöslich, salpetrige Säure entwickelnd und Schwefel abscheidend. — Ein für die Gewinnung des Bleies sehr wichtiges Mineral, welches auf Gängen und Lagern und in verschiedenen Gebirgsarten eingewachsen sich häufig findet. Es zersetzt sich oft und giebt zur Bildung anderer bleihaltiger Minerale Veranlassung.

Ob Breithaupt's antimonischer Bleiglanz von Freiburg im Breisgrau mit dem specif. Gewichte = 6,9 bis 7,0 dasselbe sei, was man Steinmannit genannt hat, und ob Breithaupt's tetragonisirter Bleiglanz, der auch antimonhaltig sein soll, wirklich ein quadratisch krystallisirendes Schwefelblei sei, lässt sich nicht mit Gewissheit sagen. *K.*

Bleiglas, *Vitrum plumbi*, ward früher das vollkommen geschmolzene Bleioxyd genannt. Unter Bleiglas versteht man jetzt ein Bleioxyd haltendes Glas, solches ist namentlich das sogenannte französische oder englische Krystallglas, das Flintglas und der Strass (siehe 1ste Aufl. Bd. III, S. 567).

Bleiglasur nennt man die meistens leicht schmelzbaren Bleisilicate, welche zum Ueberziehen verschiedener Thongeräthe, z. B. der Fayence, namentlich aber der gewöhnlichen Töpfergeräthe benutzt werden. Die Glasur wird aus feingemahlner Mennige, Bleiglätte, Bleiweiss, häufig aus Bleiglanz (Glasurerz, Alquifoux s. d. Art.) mit Thon oder Sand vermischt, dargestellt. Sie ist um so leichter flüssig, je mehr Blei sie enthält; verdünnte Säuren entziehen ihr dann aber auch etwas Bleioxyd, was bei den bleiärmeren, schwerschmelzbareren Glasuren nicht der Fall ist (vergl. Glasur Bd. III, S. 598).

Bleiglimmer werden dünne Blättchen oder Häutchen des Cerussit genannt, die als Anflug und Ueberzug vorkommen, so nach Bose [1]) bei St. Andreasberg auf Kalk und Harmotom. *K.*

Bleigummi, Gummibleispath, Bleihydroaluminat, *Plumbo-Resinite, Plombgomme, Plomb hydroalumineux, Plomb rouge en stalachites*, ist ein Zersetzungsproduct bleihaltiger Minerale, welches wesentlich Wasser, Thonerde, Bleioxyd und Phosphorsäure enthält und für welches man die Formel $6(3\,HO \cdot Al_2O_3) + (3\,PbO \cdot PO_5)$ aufstellte, die jedoch, wahrscheinlich in Folge von Beimengungen, nicht allen Analysen entspricht. Das Bleigummi bildet zum Theil krystallinische traubige, nierenförmige und stalaktitische Massen mit faseriger bis stengliger Absonderung und mit muschligem bis splittrigem Bruche, ist gelb, braun, grünlich, wachsglänzend, durchscheinend, hat weissen Strich, die Härte = 4,0 bis 5,0, das specifische Gewicht = 6,3 bis 6,4, nach ein-

[1]) Magaz. d. Berlin. Ges. naturf. Freunde Bd. VIII, S. 204.

zelnen Angaben auch bedeutend niedriger. Im Glaskolben zerknistert es und giebt Wasser, vor dem Löthrohre ist es unter Anschwellen unvollständig schmelzbar, in Salpetersäure auflöslich. Es fand sich in den Bleigruben von Huelgoet bei Poullaouen in der Bretagne (analysirt von Damour [1]), in der Grube la Nussière bei Beaujeu im Rhone-Departement (analysirt von Dufrénoy [2]), in der Grube Rosières bei Carmeaux in Frankreich (analysirt von Berthier [3]) und in der Canton-Grube in Georgia [4]). An letzterem Orte fand sich ein von C. v. Shepard *Hitchcockit* genanntes verwandtes Mineral, welches nach Genth dieselben Bestandtheile, nach Shepard aber Zinkoxyd enthält [5]), *K.*

Bleihornerz, Bleihornspath, Phosgenit, Hornblei, orthotomer Bleibaryt, *Kerasine*, *Plomb carbonaté muriatifère*, *Murio-Carbonate of Lead*, *Corneous Lead*, *Plomb chloro-carbonaté*. Es entspricht in der Zusammensetzung nach den Analysen von Klaproth [6]), C. Rammelsberg [7]), Krug v. Nidda [8]) und A. Smith [9]) der Formel $PbCl + PbO.CO_2$ und ist ein sehr seltenes Mineral. Dasselbe krystallisirt quadratisch, eine spitze quadratische Pyramide mit dem Endkantenwinkel $= 107^0 22'$ und dem Seitenkantenwinkel $= 113^0 48'$, mit den beiderlei quadratischen Prismen ∞P und $\infty P \infty$, den Basisflächen und anderen Gestalten darstellend, auch kuglig, stalaktitisch, löcherig vorkommend, ist deutlich spaltbar nach ∞P, weniger nach oP; mit muschligem Bruche. Farblos, weiss, grau, gelb, braun, grün, demantglänzend, zum Theil in Wachsglanz geneigt, durchsichtig bis durchscheinend, spröde, Härte = 2,5 bis 3,0, specifisches Gewicht = 6,0 bis 6,1. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar, in der Oxydationsflamme zu undurchsichtiger gelber Kugel, welche an der Oberfläche beim Erkalten krystallinisch wird, in der Reductionsflamme zu Blei sich reducirend dabei saure Dämpfe bildend, in Salpetersäure mit schwachem Brausen auflöslich. Bemerkenswerth sind die bei Tarnowitz in Oberschlesien vorkommenden, zum Theil ziemlich grossen Pseudomorphosen von Bleicarbonat oder Cerussit nach diesem Minerale. *K.*

Bleihyperoxyd, braunes Bleisuperoxyd s. unter Bleioxyde.

Bleihyperoxyd, natürliches; Braunbleioxyd, Schwerbleierz, Plattnerit. Nach Lampadius und Plattner [10]) wesentlich reines Bleihyperoxyd PbO_2 darstellend, hexagonal krystallisirt und derb vorkommend, mit undeutlichen Blätterdurchgängen und unebenem Bruche, ist eisenschwarz mit braunem Striche, hat metallischen Demantglanz, ist undurchsichtig, spröde, Härte = 4,0, specifisches Gewicht = 9,39 bis 9,45. Vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme roth werdend, beim Erkalten gelb, auf Kohle schmelzbar und zu Blei reducirbar. Sehr selten, wahrscheinlich von Leadhills in Schottland stammend. *K.*

Bleihyperoxydul s. Bleisesquioxydul unter Bleioxyde.

---

[1]) Annal. d. min. [3.] T. XVII, p. 191. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. LIX, p. 440. — [3]) Annal. d. min. [3.] T. XIX, p. 669. — [4]) Americ. Journ. T. XXIV, p. 41. — [5]) Kenngott's Uebers. min. Forsch. 1856 u. 1857 S. 55. — [6]) Beiträge Bd. III, S. 144. — [7]) Dessen Handwörterbuch Bd. I, S. 106. — [8]) Jahrb. f. Min. 1851 S. 200. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 125. — [10]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 508.

Bleijodid, PbI, stellt man dar durch Fällung von salpetersaurem Blei mit Jodkalium. Huraut[1]) empfiehlt Jodcalcium oder Eisenjodür zu benutzen. Essigsaure Bleilösung darf man nicht anwenden, weil damit stets Kaliumbleijodid gebildet (Boudet[2]) und dadurch ein Theil des Bleies in Auflösung erhalten und verloren wird. Man muss einen Ueberschuss sowohl des löslichen Bleisalzes wie des löslichen Jodmetalls vermeiden, weil im ersteren Falle basische Salze von gelbweisser Farbe entstehen (s. unten), im anderen Falle ein lösliches Doppelsalz gebildet wird.

Das Bleijodid ist ein schön hellgelber Niederschlag, der 1235 Theile kalten Wassers zu seiner Lösung bedarf (Denot), aber schon von 194 Thln. siedenden Wassers gelöst wird und daraus in gelben glänzenden, biegsamen krystallinischen Blättchen, sechsseitigen Tafeln, beim Erkalten niederfällt. In derselben Form erhält man ihn auch, wenn man die genannten Lösungen in nicht zu concentrirtem Zustande kochendheiss zusammengiesst. Die Auflösung ist farblos. Es ist nicht leichter löslich in Essigsäure enthaltendem als in reinem Wasser. Durch Kochen mit kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden wird kohlensaures Bleioxyd gebildet, während jene als Jodmetalle gelöst werden. In Salmiaklösung ist es schon in der Kälte etwas löslich, viel leichter in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt es dann in gelbweissen Nadeln (Boullay). In kaustischem, salpetersaurem, bernsteinsaurem, kohlensaurem und schwefelsaurem Ammoniak wird es weiss (Wittstein). Aether soll, nach A. Vogel, Jod ausziehen und Bleioxyjodid hinterlassen. Nach Henry ist es in Alkohol nicht unlöslich.

Es wird beim Erhitzen rothgelb, ziegelroth, dann rothbraun und schmilzt zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit, die zu einer gelben Masse erstarrt. An der Luft geschmolzen, entweicht etwas Jod und basisches Salz wird in geringer Menge gebildet. Wasser zieht nur das Jodblei aus und hinterlässt Bleioxyjodid. Chlor zersetzt die Verbindung leicht. Mit Zink oder Eisen unter Wasser gekocht, nehmen diese das Jod auf und fällen metallisches Blei.

Versetzt man salpetersaures Blei mit Dreifach-Jodkalium, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag (Boullay). Löst man Jodblei in verdünnter Jodwasserstoffsäure in der Wärme, so schiessen beim Erkalten weisse, seidenglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln von $PbI + HI$ an, die jedoch beim Erhitzen die Jodwasserstoffsäure leicht vollständig, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur aber auch theilweise verlieren. Auch durch Wasser kann die Säure entzogen werden.

Bleijodid-Ammoniak, $PbI + NH_3$, bildet sich, wenn über fein zerriebenes Jodblei lange Zeit Ammoniak geleitet, oder das Pulver kalt mit Salmiakgeist digerirt wird. Das weisse Pulver verliert von selbst in der Luft seinen Ammoniakgehalt, beim Erwärmen selbst in einer Atmosphäre von Ammoniakgas.

Bleijodid, einfach-basisches: $PbI + PbO$. Wird nach R. Brandes und Kühne[3]) als blassgelbes in Wasser unlösliches Pulver erhalten, wenn man Bleiessig durch Jodkalium fällt. Denot versetzt Bleizuckerlösung mit nur etwas Bleiessig und zieht nach dem Fällen

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 671. — [2]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 559.
[3]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 593.

aus dem Niederschlag das neutrale Jodblei mit Wasser aus. Auch soll sich diese Verbindung bilden, wenn man Jodblei längere Zeit mit Bleizuckerlösung digerirt, wobei die Flüssigkeit sauer und der Niederschlag heller und unlöslich in Wasser wird. Essigsäure soll der basischen Verbindung wieder das Oxyd entziehen, Jodkaliumlösung aber führt sie nicht in die neutrale zurück. Sie enthält 1 Aeq. Wasser, das bei 100° C. ausgetrieben wird (Kühne), nach Denot erst bei 200° C. Bei 300° C. schmilzt das Oxyjodid, zersetzt sich dabei aber etwas und erstarrt zu einem gelben klaren Glase.

Bleijodid, zweifach-basisches, $PbI + 2PbO + HO$, erhält man, nach Kühne, durch Digestion von geschlämmtem Bleioxyd mit concentrirter Lösung von Jodkalium in der Siedhitze, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Er konnte durch Fällung basischessigsauren Bleioxyds mit Jodkalium nur das einfach-basische Salz darstellen, im Gegensatz von Denot, der zweifach- und fünffach-basisches Bleijodid aus zweifach- und fünffach-basischem Bleiessig erhalten haben wollte.

Durch Behandlung von kochender Jodbleilösung mit kaustischem Ammoniak wird, nach Kühne,

Bleijodid, dreifach-basisches, $PbI + 3PbO + 2HO$, erhalten, Jammes aber reibt frisch gefälltes Bleioxydhydrat mit ein Viertel seines Gewichtes Jod zusammen und kocht dann so lange mit Wasser als diesem Joddämpfe folgen. Der Rückstand ist eine weinroth gefärbte Verbindung der Formel $PbI + 2PbO + PbO . Pb_2O_3$ entsprechend zusammengesetzt; wird diese getrocknet und erhitzt, so entweicht etwas Sauerstoff und

Bleijodid, fünffach-basisches, $PbI + 5PbO$, bleibt als gelb gefärbtes Pulver zurück. Kühne leugnet aber die Existenz des fünffach-basischen Salzes nach Denot's Methode.

Nach Jammes erhält man eine blaue Verbindung, wenn Bleioxydhydrat mit alkoholischer Jodlösung übergossen, etwas weniges Bleizucker zugesetzt und digerirt wird, bis die blaue Verbindung entstanden ist.

Bleijodid-Chlorblei, $PbI + 2PbCl$, wird, nach Poggiale, in gelben Nadeln krystallisirt erhalten, wenn in eine heisse Salmiaklösung Jodblei bis zur Sättigung eingetragen wird. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten

Bleijodid-Ammoniumchlorid in weissen seideglänzenden Nadeln: $NH_4Cl . PbI + 2HO$.

Nach Völkel erhält man eine Verbindung $3NH_4Cl + 2PbI$ in gelben, feinen, glänzenden Nadeln, wenn man einer gemischten siedendheissen Lösung von Jodkalium und Salmiak so lange Bleizuckerlösung zutröpfelt als kein bleibender Niederschlag entsteht. Beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz, durch Wasser wird es aber zerlegt, indem dieses zuerst allen Salmiak löst.

Bleijodid-Kaliumchlorid. Wenn man 2 Aeq. Jodblei und 1 Aeq. Jodkalium in so viel als eben nöthig siedendem Wasser löst, so krystallisiren beim Erkalten grosse, gelbe, glänzende sechsseitige Blättchen, der Formel $KI + 2PbI$ entsprechend zusammengesetzt. Löst man diese Krystalle in heisser Jodkaliumlösung, so scheiden sich bei der Abkühlung weisse seidenglänzende Nadeln ab, deren Zusammensetzung die Formel $2KI + PbI$ ausdrückt. Auf anderen Wegen

erhält man diese Salze nicht so leicht rein. Wasser und Spiritus zerlegen die Salze. *V.*

Bleilasur, Linarit, Kupferbleivitriol, diplogener Lasur-Malachit, *Sulphate de plomb cuivreux*, *Cupreous anglesite*, *cupreous sulphate of Lead*. Die Formel ist $CuO.HO + PbO.SO_3$, nach der Analyse von Brooke[1]) und Thomson[2]). Krystallisirt klinorhombisch, gewöhnlich kleine prismatische Krystalle darstellend, woran das Prisma $\infty P = 61^0$, ein vorderes Querhemidoma mit der Neigung $74^0 25'$, ein hinteres Querhemidoma mit der Neigung $77^0 15'$ gegen die Hauptachse und andere Flächen zeigend; sehr vollkommen spaltbar nach den Querflächen, weniger nach dem hinteren Hemidoma. Lasurblau, demantglänzend, durchscheinend, Strich blassblau, Härte = 2,5 bis 3,0; specifisches Gewicht = 5,25 bis 5,45. Im Kolben giebt sie Wasser, dabei sich entfärbend; vor dem Löthrohre schmelzbar, giebt sie einen Bleibeschlag und lässt sich zu einem Metallkorne reduciren, bei Anwendung von Soda Schwefelnatrium gebend. Das Mineral ist sehr selten, als Fundorte sind Linares in Spanien, Leadhills in Schottland, Rezbanya in Ungarn, Ems in Nassau, Schneeberg in Sachsen bekannt geworden[3]). *K.*

Bleimulm s. Bleiglanz.

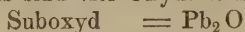
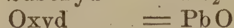
Bleiniere, arsensaures Blei, schalige verhärtete Bleierde, *Arséniate de plomb terreux*, *Mimetene*, *Bleinierite*, ein Zersetzungsproduct bleihaltiger Minerale, welches wesentlich Bleioxyd, Wasser und Antimonsäure, auch etwas Arsensäure in nicht bestimmten Verhältnissen enthält und unkrystallinisch, nierenförmig, knollig, zum Theil mit krummschaliger Absonderung, erdig, eingesprengt und als Ueberzug vorkommt, graue bis braune und gelbe Farben, Wachsglanz hat oder matt und undurchsichtig ist; Härte = 4,0 bis zerreiblich, specifisches Gewicht = 3,9 bis 4,8. Im Kolben Wasser gebend und dunkler werdend; vor dem Löthrohre zu Antimonblei reducirbar, die Kohle mit den Oxyden beschlagend. Verschiedene Untersuchungen des von Nertschinsk in Sibirien stammenden Minerals, wie sie Bindheim[4]), Pfaff[5]), R. Hermann[6]) lieferten, und die ähnlicher Vorkommnisse von Horhausen in Rheinpreussen worüber F. Sandberger und C. Stamm[7]), von Lostwithiel in Cornwall worüber H. J. Brooke, A. Dick und Heddle[8]) berichteten, zeigen, dass Stücke ähnlichen Ansehens unter obigem Namen begriffen in der Zusammensetzung abweichen, wie es von derartigen Bildungen nicht anders zu erwarten ist. *K.*

Bleiocher, natürliche Mennige, natürliches rothes Bleioxyd, *Minium*, *Plomb oxidé rouge*, *native Minium*, ziemlich selten, derb und eingesprengt, als Ueberzug und Anflug oder pseudomorph so nach Bleiglanz und Cerussit vorgekommen, mit muschligem bis erdigem Bruche, morgenroth, im Striche orangegelb, matt oder wenig wachsartig glän-

[1]) Phil. Magaz. and Annal. T. X, p. 265; Annal. of Phil. T. IV, p. 117. — [2]) Lond. and Edinb. phil. Magaz. 1840, p. 402. — [3]) Kenngott's Uebers. 1850 bis 1851, S. 53, 1852, S. 43, 1856 bis 1857, S. 62. — [4]) Berlin. Ges. naturf. Freunde Bd. IV, S. 374. — [5]) Schweigg. Journ. Bd. XXVII, S. 1. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 179; Bd. XXXVII, S. 191. — [7]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 618. — [8]) Phil. Magaz. Bd. XII, S. 126.

zend, undurchsichtig; die Härte ist = 2,0 bis 3,0, das specifische Gewicht = 4,6. Die Zusammensetzung ist nicht ermittelt und wird gleich der künstlichen Mennige angenommen. Die Fundorte sind die Insel Anglesea, Schlangenberg in Sibirien, Badenweiler in Baden, Weilmünster in Nassau, Mayen am Rhein und wenige andere. *K.*

Bleioxyde. Es sind vier Oxydationsstufen des Bleies bekannt:


Suboxyd = Pb_2O

Oxyd = PbO

Sesquioxyd = Pb_2O_3

Superoxyd = PbO_2.

Das Oxyd ist eine starke Salzbasis; das Sesquioxyd scheint sich weder mit Basen noch mit Säuren vereinigen zu können, dagegen kennen wir sowohl Verbindungen des Superoxydes mit starken basischen Metalloxyden als auch mit einigen Säuren, welche Verbindungen krystallisirt erhalten werden können, jedoch sehr wenig stabil sind, und durch Wasser sogleich zersetzt werden. Alle Bleioxyde sind in der Glühhitze leicht durch Kohle zu Metall reducirbar.

Bleisuboxyd.

Formel: Pb_2O. Das metallische Blei verliert an der Luft seinen Glanz, und nimmt eine dunklere, graue Farbe an, und dies geschieht in dem Maasse schneller, als die Temperatur zunimmt; beim Schmelzen insbesondere überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche das Suboxyd des Bleies ist, sich aber leicht durch weitere Einwirkung von Luft in der Hitze in Oxyd verwandelt. Schüttelt man ein Bleiamalgam anhaltend mit Luft, so verwandelt sich ein kleiner Theil des Bleies gleichfalls in Suboxyd, welches sich jedoch von dem Amalgam nicht gut trennen lässt (Berzelius).

Dulong machte die Beobachtung, dass sich das reine Suboxyd beim Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd bildet. Pelouze[1]) hat nachgewiesen, dass man jene Verbindung nur dann rein erhält, wenn man die Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds im Oelbade bei abgehaltener Luft vornimmt, wo man die Temperatur lange und constant auf nahe 300° C. erhalten kann. Dabei entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd stets in dem Volumverhältniss von 3 : 1. [$2(PbO \,.\, C_2O_3) = Pb_2O + 3CO_2 + CO$]. So dargestellt bildet es ein mattschwarzes oder sammetartiges Pulver, woraus Quecksilber durch Amalgamation kein Blei aufnimmt, auch Zuckerlösung kein Bleioxyd auszuziehen vermag. Salpeter-, Salz-, Schwefel-, sowie Essigsäure zerlegen es in Metall und Oxyd, ebenso verhalten sich die kaustischen Alkalien. Salpetersaures Bleioxyd in concentrirter Lösung bewirkt dasselbe Zerfallen, in verdünnter Lösung aber ist das Suboxyd vollkommen löslich. Die heiss filtrirten Lösungen liefern beim Erkalten ein Gemenge von salpetersaurem und basisch salpetrigsaurem Bleioxyd. Durch Glühen zerfällt das Suboxyd ebenfalls in Oxyd und Metall. Das basisch-oxalsaure Bleioxyd liefert bei gleicher Behandlung wie das neutrale Salz die Gase in variirendem Verhältniss und als Rückstand ein Gemenge von Oxyd und Suboxyd.

---

[1]) Annal. der Chem. Bd. XLII, S. 209.

Bleioxyd.

Bleiglätte, Gold- und Silberglätte, Massicot, Bleigelb, Neugelb, Königsgelb, Lithargyrium, Litharge. Formel: PbO. Chemisch rein erhält man es nach Berzelius, wenn man salpetersaures Bleioxyd in einem Platintiegel glüht, bis alle Salpetersäure entfernt ist, es dann zu Pulver reibt, und einige Stunden lang mit seinem doppelten Gewichte neutralem salpetersauren Bleioxyd und mit Wasser digerirt, und die Flüssigkeit hierauf abgiesst. Beim Erkalten fällt halbbasisch salpetersaures Bleioxyd nieder, welches man durch Auflösen in siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle werden ausgepresst und getrocknet. Die bei der Bildung dieses Salzes zu Anfang erhaltene Mutterlauge enthält ein noch basischeres Salz, welches beim Vermischen mit einer Auflösung des neutralen niederfällt. Mit dem pulverförmigen, noch feuchten Niederschlag wird ein Platintiegel eine halbe Linie dick ausgestrichen, und nachdem dieser Beschlag trocken geworden, bringt man das halbbasische Salz hinein, und zwar in Stücken, um es nach Beendigung des Versuchs für sich herausnehmen zu können. Hierauf setzt man den Tiegel in einen bedeckten grösseren, welchen man zwischen Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt, bis zu einer Temperatur, bei welcher das Bleioxyd nicht schmilzt. Die vollständige Zersetzung erkennt man leicht, weil es sich zuerst in Mennige verwandelt, welche in der Hitze fast schwarz erscheint. Nachdem diese Farbe verschwunden ist, wird die Hitze noch eine gute halbe Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausgenommen. Alle diese Vorsichtsmaassregeln sind nöthig, um ein vollkommen reines Bleioxyd zu erhalten. Denn das durch blosses Glühen des salpetersauren Salzes gewonnene Oxyd enthält, wenn die Operation in Metallgefässen geschah, stets fremde metallische Theile, und wenn sie in Porcellangefässen erfolgte, mehr oder weniger Kieselsäure. Statt des salpetersauren Salzes kann man sich auch des reinen kohlensauren oder oxalsauren Bleioxyds bedienen.

Bley's[1]) Angabe, dass durch gelindes Glühen von salpetersaurem Bleioxyd eine Verbindung von der Zusammensetzung $2\,PbO + N$ erhalten werde, hat Stammer[2]) nicht richtig gefunden, es bleibt ein Gemenge von Bleioxyd und Mennige mit schmutzig gelbrother Farbe.

Im Grossen gewinnt man ein ziemlich reines Oxyd, welches vor Einführung des Chromgelbs als Malerfarbe unter den Namen Massicot, Bleigelb, Neugelb, Königsgelb (mit welchem Namen aber verschiedene Farben bezeichnet werden) sehr gesucht war, indem man kupferfreies Blei in einem Flammofen mit vertieftem Herde bei Dunkelrothgluth calcinirt. Es überzieht sich zuerst mit einer grauen Haut von Suboxyd, bald mit gelbem Bleioxyd. Sobald dieses sich anhäuft, wird es mit einer eisernen Krücke an die Seite des Herdes gezogen, und durch Drücken mit der Krücke das eingemengte Blei so gut wie möglich zum Ablaufen gebracht. Tüchtiges Durchrühren des Bleies befördert die Oxydation sehr. Wenn alles Blei in Oxyd verwandelt, wobei die Hitze nie so hoch werden darf, dass auch dieses schmilzt, weil es sonst sofort seine gelbe Farbe verlieren und die röth-

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXXIX, S. 23. — [2]) Annal. d. Chem. Bd. LXX, S. 296.

liche der Glätte annehmen würde, breitet man es abermals auf der Herdsohle aus, rührt und calcinirt längere Zeit, zieht es dann aus dem Ofen und besprengt das auf der Hüttensohle ausgebreitete Massicot mit Wasser zur Abkühlung, mahlt es unter Wasser und schlämmt dadurch die eingemengten Metalltheile ab.

Die Bleisalze, welche durch Hitze zersetzt werden, ohne dass dabei das Oxyd schmilzt, wie basisch salpetersaures und oxalsaures, besonders aber kohlensaures Bleioxyd, liefern sehr schön gelbe Pulver.

Die Bleiglätte (siehe deren Gewinnung Art. Abtreiben Bd. I, S. 65 u. ff.) ist ein unreines geschmolzenes Bleioxyd. Sie enthält fast immer Kupferoxyd, häufig Antimonoxyd, stets kieselsaures Bleioxyd und wenigstens Spuren von Silber. Längere Zeit, namentlich im gemahlenen Zustande aufbewahrt, braust sie beim Uebergiessen mit Säure, weil sie allmälig Kohlensäure aufnimmt, wovon man sie durch Erhitzen auf einer Eisenplatte befreien kann (Mohr). Die rascher erstarrten Theile haben eine gelbe Farbe und krystallinische Structur, die beim Reiben röthlicher wird; diesen Theil nennt man Silberglätte. Das langsamer erstarrte Oxyd bildet eine aus krystallinischen Blättchen bestehende röther gefärbte Masse und wird als Goldglätte unterschieden. Da diese Sorte im Handel gesuchter ist, so schmilzt man die Silberglätte bisweilen und giesst dieselbe in erhitzte, conische, eiserne Formen von mehr als einen Cubikfuss Inhalt und lässt langsam erkalten. Die Oberfläche erstarrt rasch und wird gelb. Nach einer Zeit durchbricht die noch flüssige Glätte die erstarrte Decke und schwillt zu einer krystallinischen blätterigen Masse von rother Farbe auf. Nach Leblanc rührt dies mindestens zum Theil davon her, dass das Bleioxyd beim Schmelzen an der Luft Sauerstoff absorbirt und beim Erkalten wieder fahren lässt. Bischoff hat den Vorschlag gemacht, die Glätte durch Extraction mit wässerigem kohlensauren Ammoniak von ihrem Kupfergehalt zu befreien. Im Grossen ist dies Verfahren wegen der Schwierigkeit, das Ammoniak wiederzugewinnen, nicht ausführbar. Verdünnte Kupferoxydammoniaklösung, mit einem Ueberschuss an Kalihydrat oder Kalkhydrat versetzt, muss sehr lange Zeit gekocht werden, um das Ammoniak einigermaassen vollständig zu verlieren.

Auf nassem Wege können die rothe und die gelbe Modification des Bleioxyds ebenfalls erhalten werden.

Nach Becquerel erhält man Bleioxyd in Würfeln krystallisirt, wenn man es kurze Zeit mit Kalihydrat schmilzt; bei längerer Einwirkung der Hitze bildet sich braunes Superoxyd. Marx hat die Beobachtung gemacht, dass man durch Erhitzen von kohlensaurem Bleioxyd mittelst des Löthrohrs Krystalle von Bleioxyd erhält. Payen hat gefunden, dass man dies Oxyd im krystallisirten Zustande erhält, wenn man in der Wärme eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt; es fällt dann neben dem Hydrat in Gestalt dünner gelblichweisser glänzender Lamellen nieder, die durch Abschlämmen von jenem getrennt werden können. Wählt man statt des neutralen das dreifach-basisch essigsaure Salz, erhitzt man 100 Volume seiner gesättigten Auflösung mit 50 Volumen Wasser gemischt zum Kochen, und fügt ein gleichfalls heisses Gemisch von 50 Volumen Wasser und 8 Volumen Ammoniak (von 20°) hinzu, so erhält man das Oxyd frei von Oxydhydrat, und

bei geringerer Menge des Fällungsmittels erfolgt die Krystallisation so langsam, dass sich reguläre Octaëder bilden. Brendecke hat ein ähnliches Resultat bei Anwendung von Kalkwasser statt des Ammoniaks erhalten. Schon Vogel und Houtou-Labillardière haben das Bleioxyd krystallisirt dargestellt; der Letztere löste es in Kalilauge auf, und liess diese Auflösung Kohlensäure anziehen, wobei es auskrystallisirte. Nach Mitscherlich sondert es sich aus einer heissen concentrirten Auflösung in Kalilauge beim Erkalten theils in gelblichen, theils in rothen Blättchen aus, von denen die letzteren, wenn man sie erhitzt, beim Erkalten gleichfalls gelb werden. Man kann dies rothe Bleioxyd in grösserer Menge erhalten, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Auflösung eines Bleisalzes hinzusetzt, und das Ganze einige Zeit im Kochen erhält. Durch Schlämmen scheidet man das Bleioxyd von dem eingemengten Kalk ab. Da dies gelbe Bleioxyd beim Erhitzen stets roth wird, so muss man daraus schliessen, dass dieser Unterschied, gleichwie beim gelben und rothen Quecksilberjodid, auf einer verschiedenen Lage der kleinsten Theilchen beruht, und dass die Aggregation, welche die rothe Farbe hervorbringt, auch bei niederer Temperatur erzeugt werden kann, und bei derselben sich erhält. Mitscherlich leitet hiervon die rothe Farbe mancher von Mennige und Kupferoxydul freien Glätte ab.

Calvert[1]) giebt an, dass nach Sättigung von ätzender Natronlauge von 1,42 bis 1,48 specif. Gew. mit Bleioxydhydrat sich beim Erkalten ein Oxyd in würfelähnlichen rosenrothen Krystallen abscheide, dass dies, bis 320° C. erhitzt, unter Abgabe von 1 Proc. Wasser verknistere und schwarz werde, bis zur kirschrothen Temperatur erhitzt aber eine schwefelgelbe Farbe annehme, ein orangegelbes Pulver gebe und in Säuren, sowohl verdünnten wie concentrirten, sehr schwer löslich sei.

Schmilzt man dagegen das Bleioxyd mit Natronhydrat, so erhält man ein mennigfarbenes amorphes Pulver, welches durch Reiben heller wird und in Säuren leicht löslich ist. Durch Erhitzen bis 320° C. verändert es die Farbe nur so lange es heiss ist, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche orangegelbe wieder an. Geglüht wird es schwefelgelb nach dem Abkühlen.

Kalilauge von 1,48 specif. Gew. liefert ein dem durch Schmelzen mit Natronhydrat ähnliches Oxyd, ganz verschieden im Ansehen von dem durch Natronlauge erhaltenen.

Das Bleioxyd besitzt, nach Foule und Playfair[2]), ein specif. Gew. von 9,363. Die cubische Ausdehnung bei einer Erwärmung von 0 bis 100° C. ist = 0,00795. Nach Leblanc[3]) ist das specif. Gew. der rothen langsam erstarrten Glätte grösser als das der schnell erstarrten. Das Bleioxyd krystallisirt in Rhombenoctaëdern. In der Glühhitze schmilzt es zu einer klaren dunkelrothen Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen rothgelben Masse erstarrt. Man besitzt keine Gefässe, in denen es ohne Verunreinigung geschmolzen werden könnte. Es schmilzt mit Erden und Metalloxyden leicht zu Gläsern zusammen, die meist bei sehr viel niedriger Temperatur als das gewöhnliche Glas flüssig werden. Deshalb frisst es alle Thontiegel leicht durch, am besten wi-

[1]) Compt. rendus, T. XVI, p. 1361. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 58. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 235.

derstehen noch solche aus eisenfreier Chamottmasse. Mit den meisten Erden und Metalloxyden schmilzt es leicht zusammen. Das Bleioxyd tritt gegen starke Basen entschieden elektronegativ auf. So verbindet es sich mit dem Kali zu einem Bleioxyd-Kali, welches man durch Auflösen von 1 Thl. Bleioxyd in concentrirter Lauge von 11 Thln. Kali erhält. Ob aber das, was man als krystallisirtes Bleioxyd-Kali beschrieben hat, wirklich diese Verbindung war, ist sehr zu bezweifeln; wahrscheinlich war es nichts als Bleioxyd. 13 Thle. Natron lösen 1 Thl. Bleioxyd auf. Auch Baryt- und Kalkwasser besitzen diese Eigenschaft, und es soll der Bleioxyd-Kalk in schwer löslichen Nadeln krystallisiren. Kocht man Kalkmilch mit Bleioxyd, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Haare, Nägel, Horn und Wolle schwärzt. Ein Bleioxyd-Silberoxyd hat Wöhler entdeckt. Wenn die Auflösung eines Bleisalzes ein Silbersalz beigemischt enthält, so bewirkt kaustisches Kali einen gelben Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist, weshalb er dadurch leicht von beigemengtem Bleioxyd zu trennen ist. Diese Verbindung ist in Salpetersäure leicht löslich; am Lichte wird sie schwarz; beim Glühen hinterlässt sie ein Gemenge von Bleioxyd und metallischem Silber; in Wasserstoffgas reducirt sie sich in gelinder Hitze zu einer leicht schmelzbaren Legirung beider Metalle. Sie besteht aus $AgO + 2PbO$, oder aus 34,23 Proc. Silberoxyd und 65,77 Proc. Bleioxyd.

Ueber die Löslichkeit des Bleioxydes in Wasser s. unter Blei S. 24. Ein Theil auf nassem Wege dargestelltes Bleioxyd soll, nach Bineau[1]), 7000 Thle. Wasser zur Lösung bedürfen und diese die Lösungen der meisten Alkalisalze zersetzen. Der gewöhnlichste Grund bedeutender Bleiaufnahme von Wasser ist in einem Gehalt desselben an Ammoniak und Ammoniaksalzen zu suchen, wogegen weder das gleichzeitige Vorhandensein von schwefelsauren, noch kohlensauren oder salzsauren Salzen wirkt (s. S. 24).

Bleioxydhydrat. Das Hydrat des Bleioxyds erhält man, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd zu überschüssigem Ammoniak hinzusetzt, wobei es sich als ein weisser pulveriger Niederschlag $3PbO.2HO$ (Payen); nach Schaffner $2PbO.HO$; nach älteren Angaben $PbO.HO$ absondert. Bei Anwendung von Wärme entsteht gleichzeitig wasserfreies Oxyd (Payen). Wenn man Blei in reines Wasser bringt, so bildet sich Bleioxydhydrat, von dem sich ein Theil auflöst (v. Bonsdorff). Nach Winkelblech erhält man bei der Fällung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd durch kaustisches Kali einen Niederschlag, welcher stets eine gewisse Menge basisches Salz enthält. Nach anderen Angaben lässt sich diesen Niederschlägen durch Digestion mit einem kleinen Ueberschuss des Alkalis alle Säure entziehen.

Das nach Payen dargestellte Bleioxydhydrat erscheint unter dem Mikroskope als prismatische Krystalle; beim Erhitzen verliert es leicht sein Wasser.

Das Hydrat muss beim Auswaschen wohl vor dem Einfluss der Kohlensäure der Luft geschützt werden. Es kann bis 100° C. erhitzt werden, ohne sein Wasser zu verlieren, etwas heisser wird es roth, nach dem Erkalten gelb.

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1855. S. 296.

Schaffner[1]) giebt an, dass, wenn man salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem Kali fälle und den Niederschlag auch längere Zeit zuletzt bei einer bis zu 90° C. gesteigerten Temperatur damit digerire, dennoch etwas basisches Salz dem Niederschlag beigemengt bleibe; eben so verhält sich Ammoniak. Bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd erhalte man jedoch reines Oxydhydrat, $2\,PbO + aq$. Durch Digestion von Chlorblei mit Ammoniak ist kein reines Oxydhydrat, sondern nur basisches Salz zu erhalten.

Nach Calvert[2]) nimmt Bleioxydhydrat durch Behandlung mit Ammoniak davon auf und bildet zwei wasserhaltige Verbindungen, deren Zusammensetzung den Formeln $3\,PbO + NH_3 + aq$. und $8\,PbO + NH_3 + aq$. entspricht.

Bleioxydsalze. Das Bleioxyd ist eine sehr starke Basis. Die löslichen Salze schmecken süsslich zusammenziehend. Es bildet mit vielen Säuren basische Salze, auch leicht Doppelverbindungen mit zwei Säuren. Die neutralen Salze sind ungefärbt, wenn die Säure farblos ist. Das kohlensaure Bleioxyd sowie alle löslichen Salzen derselben wirken stark giftig.

Aus den gelösten Bleisalzen wird durch kaustisches Kali und Natron Oxydhydrat gefällt, was im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist. Kaustisches Ammoniak vermag aber nicht das Bleioxydhydrat zu lösen. Die kohlensauren Alkalien fällen weisses kohlensaures Bleioxyd, was, wie die meisten unlöslichen Bleioxydverbindungen, in kaustischem Kali leicht löslich ist; nur das Schwefelblei ist in Säuren und Alkalien gleich unlöslich, weshalb auch sowohl aus verdünnten sauren wie alkalischen Lösungen das Blei durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium vollständig gefällt wird. Schwefelsäure giebt einen weissen, Chromsäure einen gelben, Phosphorsäure einen weissen Niederschlag, auch Salzsäure, wenn die Lösungen concentrirt sind. Das schwefelsaure Bleioxyd ist unlöslich in verdünnten Säuren, aber löslich in Kalilauge, löst sich vollständig in weinsaurem Ammoniak; das chromsaure Salz löst sich leichter in Kalilauge als in Salpetersäure; phosphorsaures Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure, nicht in Essigsäure löslich. Durch Zinn und Zink wird das Blei aus seinen Lösungen metallisch niedergeschlagen (s. Bleibaum). Das Bleioxyd fällt beim Kochen aus salpetersaurem Kupferoxyd vollständig, aus salpetersaurem Kadmiumoxyd unvollständig die Oxyde, die übrigen Metalloxyde werden dadurch aus ihren Lösungen nicht gefällt.

Die Bleisalze gleichen im Allgemeinen am meisten den Baryt- und Strontiansalzen in ihren meisten Eigenschaften und sind bei analoger Zusammensetzung oft isomorph mit diesen.

Bleisesquioxyd.

Bleisuperoxydul, Pb_2O_3, erhält man, nach Winkelblech[3]), wenn man Bleiessig so lange mit Kalilauge versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder vollständig aufgelöst ist, und dann eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusetzt. Ein Ueberschuss derselben, sowie Erwärmung muss vermieden werden. Die gemengte

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 175. — [2]) Compt. rend. T. XXII, p. 480. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 29.

Flüssigkeit wird zuerst gelb, dann scheidet sich ein rothgelbes Pulver ab, was man sorgfältig auswäscht. Es muss dabei vor Absorption von Kohlensäure geschützt werden. Nach Jacquelain[1]) erhält man es, wenn man die Lösung von Mennige in Eisessig durch Salmiakgeist fällt (S. 71). Von den stärkeren Mineralsäuren sowie von Essigsäure wird das Sesquioxyd in Oxyd und Superoxyd zerlegt, Oxalsäure und Ameisensäure verwandeln es unter Entwickelung von Kohlensäure in Oxyd. Winkelblech gab an, dass es sich in Salzsäure in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit löse und bei sofortiger Sättigung mit Alkalien unverändert gefällt werde, die salzsaure Lösung könne aber nicht aufbewahrt werden, da sie nach kurzer Zeit Chlor entwickele und Chlorblei sich abscheide. Nach Hausmann[2]) zersetzt es sich sofort durch Salzsäure und vermag auch nicht eine dem Thonerde-Alaun analog zusammengesetzte Verbindung zu bilden.

Bleioxyd-Sesquioxyd.

Rothes Bleisuperoxyd, Bleioxyd-Superoxyd, Mennige, Minium, Pariserroth. Wenn Bleioxyd in höherer Temperatur Gelegenheit findet Sauerstoff anzuziehen, so bildet sich dieses Oxyd des Bleies. Es wird wegen seiner Anwendung als Farbematerial im Grossen in den sogenannten Mennigbrennereien dargestellt. In England, insbesondere in Derbyshire, bedient man sich zur Oxydation des Bleies eines Reverberirofens mit zwei Feuerherden, welche sich unter einem gemeinsamen elliptisch gewölbten Dache befinden. Beide Herde sind an den äussersten Enden des Ofens angebracht, und von dem mittleren Theile, dem Bleiherde, nur durch eine kleine Mauer getrennt. Zur Feuerung bedient man sich der Kohks. Auf den Bleiherd legt man etwa 1500 Pfund Blei, [wovon $^1/_{10}$ in unreinem (Hartblei) besteht]; sobald es geschmolzen ist, wird es mit einer eisernen Krücke hin und her gezogen, das entstandene Oxyd aber zur Seite geschafft. Hierbei darf die Temperatur dunkele Rothglühhitze nicht übersteigen, damit das gebildete Oxyd nicht zu schmelzen beginnt. Nach 24 Stunden nimmt man das auf diese Art erzeugte Massicot heraus, mahlt und schlämmt es sehr fein, und bringt es von neuem auf den Bleiherd, während eine gleiche Temperatur 48 Stunden lang unterhalten wird, womit man so lange fortfährt, bis eine herausgenommene Probe in der Hitze dunkelroth, beim Erkalten lebhaft hellroth erscheint. Der Ofen muss verschlossen langsam erkalten, weil davon grossentheils der Erfolg der Operation abhängt. In der Construction der Oefen und in der Art der Massicotbereitung weicht die Fabrication der Mennige an einzelnen Orten ab, wiewohl das Wesentliche des Processes sich gleichbleibt. So bedient man sich in deutschen Fabriken zur Umwandlung des Massicots in Mennige eines besonderen Ofens (Mennig- oder Farbeofen), in welchem das Oxyd nicht auf einem Herde, sondern in tonnenförmigen, an beiden Enden offenen Töpfen liegt. Auch wird die Operation des Brennens zuweilen wiederholt, um die Farbe des Products zu erhöhen. Statt des Bleioxyds kann man auch mit gleichem Erfolge kohlensaures Bleioxyd anwenden; eine daraus dargestellte Mennige, welche indess noch etwas Kohlensäure ent-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 151. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 235.

hält, führt als Malerfarbe den Namen Pariserroth. Eine Mennige von vorzüglicher Farbenschönheit findet man, jedoch selten (z. B. zu Kall in der Eifel), als secundäres Erzeugniss aus anderen Bleierzen, z. B. Weissbleierz.

Nach Levol kann man eine Mennige von sehr schön rother Farbe darstellen, wenn man 4 Thle. fein gemahlenes Bleioxyd mit 1 Thl. chlorsaurem Kali gemischt bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, so lange bei dieser Temperatur Sauerstoff entweicht. Die Masse ist nun dick geworden. Um sicher zu sein, dass kein Superoxyd mehr vorhanden, erhitzt man, bis die Mennige an den Rändern des Gefässes zersetzt zu werden beginnt. Dann wäscht man die erkaltete Masse mit Wasser aus, kocht sie mit Kalilauge, um etwa gebildetes Bleioxyd aufzulösen. Etwa vorhandenes Superoxyd kann entfernt werden, indem man das Präparat mit Oxalsäure digerirt, wodurch das Superoxyd zerstört wird, und das entstandene Oxyd nun mit Kalilösung ausgezogen werden kann. Auch wenn man Superoxyd mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali kocht, bis sich ein ocherrothes Pulver gebildet hat und aus diesem einen etwaigen Rückstand an Superoxyd durch Oxalsäure auszieht, erhält man Mennige, aber von etwas dunkler Farbe mit eingemengten krystallinischen Theilen. Nach Schönbein[1]) entsteht auch Mennige wenn durch Zink aus Bleizuckerlösung gefälltes Blei mit Ammoniak befeuchtet in einem Kolben dem Luftzutritt dargeboten wird. Es entsteht dabei zugleich bald mehr bald weniger kohlensaures Bleioxyd. Von dem rückständigen Blei kann man die gebildete Mennige abschlämmen.

Die Mennige erscheint als ein lebhaft rothes Pulver von 8,94 specif. Gewicht nach Muschenbroek, 9,19 nach Boullay, 8,62 nach Karsten. Sie leitet die Elektricität fast gar nicht. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkler, fast violett, und zerfällt in Bleioxyd und Sauerstoffgas. Schweflige und salpetrige Säure entziehen ihr Sauerstoff unter Bildung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd. Mit Schwefelsäure erhitzt, bildet sie schwefelsaures Bleioxyd unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Mit wenig Chlorwasserstoffsäure liefert sie Chlorblei und Bleisuperoxyd, und dieselben Producte entstehen bei Anwendung von Chlorwasser. Bei einer grösseren Menge jener Säure bilden sich Chlorblei und Chlorgas. Mit Salpetersäure übergossen, verwandelt sie sich in Superoxyd und Oxyd, von denen das letztere sich in der Säure auflöst; setzt man etwas Zucker zu, so wirkt der Sauerstoff des Superoxyds auf diesen und alles Blei löst sich als Oxyd in der Säure.

Durch ihren Sauerstoffgehalt ist sie fähig, nicht allein unorganische, sondern auch organische Säuren zu oxydiren. Mengt man 2 Thle. Mennige und 1 Thl. krystallisirte Weinsteinsäure, reibt beides zu einem feinen Pulver und benetzt das Gemisch dann mit so wenig Wasser, dass eine Masse von kaum breiartiger Consistenz entsteht, so erhitzt sich beim Reiben das Ganze, die Farbe wird weisslich, und der Geruch der Ameisensäure lässt sich wahrnehmen. (Böttger.)

Die Zusammensetzung der Mennige ist lange Zeit nicht richtig bekannt gewesen. Man hielt sie allgemein für Pb_2O_3 und die älteren Untersuchungen von Richter, Wiegleb, Vauquelin, Thomson

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 323.

und Berzelius schienen dies zu beweisen. Longchamp suchte zu zeigen, dass sie keine besondere Oxydationsstufe des Bleies, sondern eine Verbindung von $5 PbO + PbO_2$. Allein die Beimengungen von reinem, von kohlensaurem und kieselsaurem Bleioxyd, so wie ein Gehalt der Salpetersäure an salpetriger Säure, mussten ein unrichtiges Resultat herbeiführen. Houtou-Labillardière untersuchte eine Mennige, welche sich in krystallisirter Form in einem Mennigofen gebildet hatte, und die, mit Salpetersäure zersetzt, $^1/_4$ als Superoxyd zurückliess. Daraus schloss er, dass die gewöhnliche Mennige $PbO + PbO_2$, die krystallisirte aber $3 PbO + PbO_2$ enthalte.

Die wahre Zusammensetzung der Mennige ist zuerst von Dumas angegeben, welcher das reine Präparat theils selbst bereitete, theils käufliches, das durch Digestion mit Bleizuckerauflösung oder mit Kalilauge von beigemengtem Oxyd befreit worden, durch Glühen in Oxyd verwandelte. Dabei erhielt er nie über 2,4 Proc. Sauerstoffgas, die Mennige enthält darnach 3 At. Blei und 4 At. Sauerstoff, und Dumas nimmt daher an, ihre Zusammensetzung sei $= 2 PbO + PbO_2$, während die von Houtou-Labillardière untersuchten Krystalle $3 PbO + PbO_2$ seien. Berzelius hat indessen darauf aufmerksam gemacht, dass man sie mit grösserem Rechte den gleichfalls aus 3 At. Metall und 4 At. Sauerstoff bestehenden Oxyd-Oxydulen von Eisen und Mangan analog betrachten könne, nämlich als $PbO + Pb_2O_3$, und die krystallisirte demgemäss als $2 PbO + Pb_2O_3$. Ein solches Sesquioxyd, wie es in diesen Formeln supponirt wird, hat in der That Winkelblech beschrieben (s. Bleisesquioxyd).

Jacquelain[1]) hat von Neuem die Mennige untersucht, und gezeigt, dass dieselbe in krystallisirbarer Essigsäure vollständig löslich ist, und dass daraus durch verdünntes Ammoniak Sesquioxyd gefällt werden kann. Wenn man aber bei 40°C. grössere Mengen von Mennige in krystallisirbarer Essigsäure löst, jedoch ungenügend, um alle Säure zu sättigen, so setzen sich beim Erkalten einzelne vierseitig prismatische Krystalle von essigsaurem Bleisuperoxyd ab. Wendet man zuviel Mennige an, so verdünnt das aus dem Essigsäurehydrat durch Aufnahme der metallischen Basis freiwerdende Wasser die übrige Säure so sehr, dass das Salz zerfällt und braunes Bleisuperoxyd sich absetzt. Man kann das in krystallisirbarer Essigsäure aufgelöste Bleisesquioxyd mit dem vier- bis sechsfachen Volumen Alkohol von 96° Tr. mischen ohne dass Zersetzung erfolgt. Ebenso ist das Salz sowohl in der Kälte wie in der Wärme in mit Aether versetztem Alkohol löslich. Ist der Alkohol nur 90° Tr. stark, so wird die Lösung braun, ohne sich zu trüben, beim Aufkochen fällt aber Superoxyd nieder.

Die Krystalle des essigsauren Bleisuperoxyds können aus der Lösung genommen und mit Löschpapier etwas abgetrocknet werden. Erneut man aber das Papier, um das Trocknen zu vollenden, so werden sie gelb und zerfallen in Essigsäure und braunes Superoxyd. In geschlossenen Gläsern lassen sich die von Essigsäure noch feuchten Krystalle unzersetzt aufbewahren. Sie schmelzen bei 160° C., etwas stärker erhitzt, zersetzen sie sich rasch vollständig unter Zurücklassung von metallischem Blei und Entwickelung eines an die Tonkabohne erinnernden Geruches von Aceton und etwas Essigsäure. Mit Wasser befeuch-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 151.

tet zerfallen die Krystalle in ihre Bestandtheile: Essigsäure und Superoxyd; durch Waschen mit heissem Wasser erhält man letzteres rein. Durch diese Reaction ist es leicht, die Lösung der Krystalle des essigsauren Superoxyds in Essigsäure von der Lösung des Sesquioxyds in Essigsäure zu unterscheiden, weil letztere neben freiem Superoxyd und freier Essigsäure essigsaures Bleioxyd liefert, was sich in dem Wasser leicht nachweisen lässt.

Die Lösung des Sesquioxydsalzes wird durch kaustische und kohlensaure Alkalien mit der Farbe des Eisenoxydhydrats gefällt. Durch Waschen mit siedendem Wasser und Trocknen bei 100° C. verliert es seinen Wassergehalt, ohne die Farbe zu ändern; bis zu 150° C. erhitzt wird es dunkel wie geglühtes Eisenoxyd, ohne sich zu zersetzen. Wendet man die fixen Alkalien an, so gelingt es nicht dieselben durch Waschen vollständig zu entfernen, und der Niederschlag ist in einem geringen Ueberschuss derselben leicht löslich. Giesst man aber die essigsaure Lösung in stark verdünntes kaustisches Ammoniak, trennt den Niederschlag rasch von der Flüssigkeit, und süsst ihn mit heissem Wasser aus, dem ganz wenig Essigsäure zugesetzt ist, um etwa vorhandenes kohlensaures Salz zu entfernen, so erhält man das Sesquioxyd rein. Dem Aussehen nach ist dieses so erhaltene Sesquioxyd von dem nach Winkelblech's Methode erhaltenen sehr verschieden, stimmt aber in der Zusammensetzung und dem Verhalten gegen Reagentien damit vollkommen überein. Schönbein [1]) fand, dass concentrirte Essigsäure 15 Minuten in der Kälte mit geschlämmter Mennige geschüttelt ungefähr 9 Proc. Mennige aufnimmt, dass diese Lösung in der Wärme und durch Verdünnung mit Wasser schnell, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zersetzt wird, bei — 18° C. aber beständig zu sein scheint. Durch verdünnte Schwefelsäure soll man den ganzen Gehalt an Bleioxyd ausfällen können und eine Lösung von reinem essigsauren Bleisuperoxyd erhalten, aus der sich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, das Superoxyd abscheidet. Versetzt man die Lösung der Mennige in Essigsäure mit Kalilösung, so fällt nach ihm ein Gemenge von Oxyd und Superoxyd, aber nicht Mennige, nieder, denn reine Mennige bläue weder Guajaktinctur noch jodhaltigen Stärkekleister, während der erwähnte Niederschlag, wie Bleisuperoxyd, die angegebenen Reactionen hervorrufe. Die essigsaure Menniglösung sowie die Lösung des Superoxyds in Essigsäure entfärben sofort Indigtinctur; werden sie mit fein zertheiltem Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Quecksilber oder selbst mit Silber geschüttelt, so bilden sich die essigsauren Salze der Oxyde dieser Metalle und die Lösung hat ihre oxydirenden Eigenschaften vollständig verloren. Schweflige Säure wird davon zu Schwefelsäure, Jod zu Jodsäure oxydirt, Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Auf Terpentinöl und Firniss wirken sie bei gewöhnlicher Temperatur kräftig ein.

Wenn man in der Kälte mässig concentrirte Phosphorsäure mit Mennige schüttelt, so löst sie sich. Man kann mit verdünnter Schwefelsäure das aufgelöste Oxyd ausfällen und erhält so eine farblose Lösung von Superoxyd in Phosphorsäure. Leichter erfolgt die Lösung des Superoxyds, wenn man die Phosphorsäure vorher mit der geeigneten Menge Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure vermischt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 315.

Das phosphorsaure Bleihyperoxyd ist etwas stabiler als die essigsaure Verbindung, in der Siedhitze entweicht aber rasch Sauerstoff und das Oxyd bleibt in der Säure gelöst ohne Abscheidung von Superoxyd. Dasselbe findet langsam in der Kälte statt. Phosphorsäure zu essigsaurem Bleisuperoxyd gesetzt verleiht der Lösung eine grössere Beständigkeit und verhindert die Ausscheidung von Superoxyd. Auch die Arsensäure verbindet sich in ähnlicher Weise mit dem Superoxyd; die Verbindung zerfällt jedoch sehr rasch unter Entweichen von Sauerstoff. Schüttelt man eine concentrirte Lösung von Weinsäure mit Mennige, so nimmt auch sie Superoxyd auf und man kann eine helle Lösung abgiessen, bald aber wird das Superoxyd zerlegt, sein Sauerstoff oxydirt einen Theil der Weinsäure und weinsaures Bleioxyd fällt nieder.

Ferner hat Jacquelain nachgewiesen, dass wenn Bleioxyd unter Luftzutritt bis zu 450° C. erhitzt wird, es sich in Mennige verwandelt, dass das Superoxyd bei 240° C. Sauerstoff entweichen lässt, dass aber ein Gemenge von Oxyd und Superoxyd, etwas über 240° C. erhitzt, Sauerstoff aufnimmt. Ein Gemenge, entsprechend der Formel PbO_2 mit PbO, in verschlossenen Glasröhren bis zu 450° C. erhitzt, hatte die Farbe verändert und etwas Sauerstoff entwickelt, Kalilauge vermochte daraus kein Bleioxyd in nennenswerther Menge auszuziehen, in krystallisirbarer Essigsäure war es vollkommen löslich ohne Rückstand von Superoxyd.

Ein Gemenge von PbO_2 mit 2 PbO hatte weniger Sauerstoff entwickelt, war ebenfalls schön roth geworden und löste sich vollkommen in Kalilauge und in krystallisirbarer Essigsäure. Auf einem Papier liegend wurde es plötzlich von selbst gelb, und war völlig unlöslich in Kalilauge geworden. Nach der Behandlung mit Kalilauge zeigten beide Proben eine der Formel Pb_3O_4 entsprechende Zusammensetzung.

Zur Untersuchung der käuflichen Mennige empfiehlt Jacquelain, dieselbe in einer kurzen Verbrennungsröhre zu erhitzen und den sich entwickelnden Sauerstoff durch einen Kaliapparat zu leiten, weil sie stets eine beträchtliche Menge Kohlensäure enthalte.

Um den Kupfer- und Silbergehalt zu bestimmen, übergiesst er die Mennige mit Salzsäure, der ihr doppeltes Volumen Wasser zugesetzt ist, verdampft beinahe zur Trockne und zieht das Chlorkupfer und Chloreisen mit Aether, der 1 Proc. Alkohol enthält, aus. Den Rückstand übergiesst man mit so viel heissem Wasser, dass das Chlorblei gelöst wird, und giesst dies in Wasser, dem hinreichend Ammoniak zugesetzt ist, dass dieses das Chlorsilber zu lösen vermag, welches man, nachdem das basische Chlorblei abfiltrirt ist, durch Schwefelwasserstoff fällt. Das Schwefelsilber verwandelt man mit Königswasser in Chlorsilber und glüht.

Mulder [1]) behandelte viele käufliche Mennigsorten mit kalter verdünnter Salpetersäure und fand meist circa 25 Proc. Superoxyd, was einer Verbindung von $PbO_2 + 3 PbO$ entsprechen würde, und Otto [2]) macht darauf aufmerksam, dass man kein reines Superoxyd erhält, wenn man Mennige mit nur so viel Salpetersäure digerirt, als erforderlich, um nur 2 Aeq. Oxyd aus einer nach der Formel $PbO_2 + 2 PbO$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 438. — [2]) Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chem. Bd. II. 3, S. 290.

zusammengesetzten Verbindung zu entfernen. Er sagt aber nicht, ob er vorher die Mennige durch Kalilauge von etwa beigemengtem Bleioxyd befreit hat, was in dem käuflichen Präparat seiner Darstellung gemäss kaum fehlen kann.

Die Mennige dient als Farbe und zur Darstellung von Flintglas; zu diesem Zwecke, welcher mit auf ihrer oxydirenden Kraft beruht, muss sie frei von Eisen-, Kupfer- und Zinnoxyd sein. Einen Zusatz von Ziegelmehl, Röthel u. s. w. erkennt man leicht, wenn man die Mennige durch Erhitzen in Oxyd verwandelt, und dies in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Bleisuperoxyd.

Braunes Bleihyperoxyd. Formel: PbO_2. Man stellt diese Verbindung entweder aus Mennige dar, indem man dieselbe mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure digerirt, wo es sich als braunes Pulver abscheidet, oder man fällt eine concentrirte Lösung von 4 Thln. Bleizucker mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von reichlich 3 Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron, und leitet einen raschen Strom von Chlorgas in die breiförmige Masse, bis alles kohlensaure Bleioxyd sich in braunes Hyperoxyd verwandelt hat. Es wird Chlornatrium und Essigsäure von dem Wasser gelöst, Kohlensäure entwickelt und kein Chlorblei, sondern nur Hyperoxyd (etwa $2\frac{1}{2}$ Thle.) gebildet (Wöhler[1]).

Es bildet sich auch, wenn man Bleioxyd mit chlorsaurem Kali bei einer die Rothgluth nicht erreichenden Hitze zusammenschmilzt (Liebig und Wöhler); auch wenn Bleioxyd längere Zeit in einem Tiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird, wobei es in sechsseitigen schwarzen Tafeln krystallisirt (Becquerel).

Nach Schönbein[2]) bildet sich Bleihyperoxyd, aber immer gemengt mit Oxyd, wenn man etwas basisch-essigsaures Blei mit Wasserstoffhyperoxyd oder mit ozonisirtem Terpentinöl schüttelt; bei Ueberschuss des letzteren Körpers wird das Bleihyperoxyd unter Abscheidung von Sauerstoff in Bleioxyd verwandelt. Auch Kuhlmann[3]) fand, dass Bleiglätte mit ozonisirtem Terpentinöl gelinde erwärmt, in Bleihyperoxyd sich umwandele.

Das Bleisuperoxyd stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches durch Erhitzen in Mennige oder Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Mit feuchten Händen berührt, verbreitet es einen Geruch nach Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es Chlorblei und Chlor; mit salpetriger Säure entsteht salpetersaures Bleioxyd. In reinem schwefligsauren Gase wird es glühend und verwandelt sich in schwefelsaures Bleioxyd, es dient daher zur Trennung der schwefligen Säure von anderen Gasarten. Mit Ammoniak übergossen, bildet es Wasser und salpetersaures Bleioxyd, und mit $\frac{1}{6}$ Schwefel zusammengerieben, entzündet es sich, nach Vauquelin, mit glänzender Flamme, unter Bildung von Schwefelblei; Zusatz von Phosphor oder concentrirter Schwefelsäure bewirkt, nach Grindel, eine heftige Detonation. Auf organische Substanzen wirkt es lebhaft oxy-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 383 u. Bd. XCVI, S. 382.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 88. — [3]) Compt. rend. T. XLI, p. 470.

direnđ; mit krystallisirter Weinsteinsäure zusammengerieben, geräth es, nach Walker, ins Glühen, und entwickelt Kohlensäure und Ameisensäure; mit $1/6$ Traubenzucker erfolgt gleichfalls ein lebhaftes Erglühen, eben so bei Anwendung von Mannit oder $1/8$ Rohrzucker. Auch Traubensäure, besonders aber Gallussäure, erzeugen das Verbrennungsphänomen; minder heftig wirkt das Superoxyd auf Schleimsäure und Oxalsäure, mit welcher letzteren es Kohlensäure bildet (Böttger).

Auch bei Gegenwart von Wasser vermag es organische Verbindungen zu oxydiren. So verwandelt es die Harnsäure in Allantoïn und Harnstoff, während sich oxalsaures Bleioxyd und Kohlensäure bilden (Liebig und Wöhler). Mit Traubenzucker und Wasser gekocht, oxydirt es denselben, indem sich ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd bilden (Stürenburg).

Nach Suckow wird es durch intensives Sonnenlicht in Mennige verwandelt. Nach den Versuchen von Munck af Rosenschöld ist es der stärkste aller negativen Elektromotoren.

Ein Hydrat des Bleisuperoxyds soll auf hydroelektrischem Wege nach Becquerel [1]) erhalten werden.

Das Bleisuperoxyd verbindet sich nicht leicht mit Säuren, doch werden Verbindungen dieses Superoxyds mit Essigsäure, Phosphorsäure, Arsensäure u. s. w. beim Behandeln von Mennige mit den betreffenden Säuren erhalten (s. S. 70, 71 u. 72). Leichter als mit Säuren verbindet das Superoxyd sich mit Basen, und es verhält sich den Alkalien gegenüber wie eine schwache Säure, und kann daher auch als Bleisäure bezeichnet werden.

Bleisuperoxyd-Kali, $KO.PbO_2 + 3\,HO$, wird in kleinen Krystallen erhaltten, wenn man Bleisuperoxyd mit Kali- oder Natronhydrat im Ueberschuss zusammenschmilzt und dann in wenig Wasser löst. Beim Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe bilden sich rhomboëdrische Krystalle (Fremy [2]). Uebergiesst man dieselben mit etwas Wasser, so zersetzen sie sich, Superoxyd fällt nieder und eine Lösung des Restes desselben in überschüssigem Alkali entsteht, die jedoch auf Zusatz von mehr Wasser sich erst dunkelroth färbt, dann alles Superoxyd als braunes Pulver fallen lässt. Oder man kocht Bleisuperoxyd in einer Silberschale mit höchst concentrirter Kalilauge so lange, bis eine herausgenommene, in wenig Wasser gelöste Probe beim Zusatz von Salpetersäure viel Superoxyd fallen lässt. Man giesst nun etwas Wasser auf die heisse Masse im Silbertiegel, giesst die entstandene Lösung rasch ab und beim Erkalten schiesst daraus das Superoxyd-Kali in Octaëdern an (Regnault). Die Lösung fällt aus Erd- und Metallsalzen entsprechende Verbindungen.

Bleisuperoxyd-Kalk wird, nach Crum [3]), dargestellt, indem man salpetersaures Blei mit einem Ueberschuss von Kalk und Chlorkalk bei 57° C. fünf Stunden digerirt; es entsteht eine unlösliche farblose Verbindung, deren Kalkgehalt jedoch nicht bestimmt werden konnte, da sie von dem überschüssigen Kalk nicht zu befreien war. In Wasser ist sie völlig unlöslich. Säuren ziehen den Kalk leicht aus und hinterlassen reines Superoxyd. *V.*

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VIII, p. 405; Berzelius' Jahresber. Bd. XXIV, S. 136; Bd. XXV, S. 179, und Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXI, S. 214. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. T. III, p. 32. — Berzelius' Jahresber. Bd. XXIV, S. 137. — [3]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 218.

Bleioxydhydrat und Bleioxydsalze s. bei Bleioxyd S. 66 u. 67.

Bleioxyd-Sesquioxyd s. unter Bleioxyde S. 68.

Bleipflaster, *Emplastra plumbi* s. *saturnina*, Verbindungen von fetten Säuren mit Bleioxyd (s. unter Emplastrum).

Bleiradicale, organische. Beim Erwärmen von Blei oder Bleilegirungen mit den Jodiden der Alkoholradicale entstehen aus Blei und Alkoholradicalen zusammengesetzte Radicale, deren Existenz zuerst von Löwig bemerkt, später auch von Cahours und Riche [1]) beobachtet wurde. Löwig hat sie allein untersucht und zwar bisjetzt nur einen Theil derselben beschrieben, nämlich die Verbindungen des Radicals welches auf 2 Aeq. Blei 3 Aeq. Aethyl enthält. Löwig nannte dies Radical Methplumbäthyl; wir wollen, da es vorläufig die einzige Verbindung zwischen Blei und Aethyl ist, deren Existenz erwiesen ist, es kurz als Bleiäthyl bezeichnen.

Bleiäthyl, Methplumbäthyl, Löwig. Formel des Radicals abgeleitet aus den Verbindungen $Pb_2 . C_{12} H_{15} = (C_4 H_5)_3 Pb_2$. Man kennt es nicht im reinen Zustande; gemengt mit anderen ähnlichen Radicalen erhielt es Löwig in folgender Weise. Die durch Zusammenschmelzen von 6 Thlen. Blei mit 1 Thl. Natrium erhaltene Legirung wird mit Jodäthyl zusammengebracht, wobei nach kurzer Zeit eine lebhafte Einwirkung stattfindet, nach deren Beendigung man die Masse mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bei abgehaltener Luft hinterbleibt eine farblose ziemlich dünne Flüssigkeit von keinem stark hervortretenden Geruch; sie ist flüchtig, in Wasser ganz unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und in Aether. Sie raucht nicht an der Luft, verbrennt nach dem Anzünden unter Entwickelung eines Rauches von Bleioxyd; sie entzündet sich beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und explodirt heftig beim Zusammenbringen mit Jod oder Brom. Die Lösungen derselben in Alkohol oder Aether scheiden beim Verdunsten an der Luft ein weisses amorphes Pulver aus, welches in Wasser, Alkohol oder Aether unlöslich ist, und mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, während das Bleiäthyloxyd (die Hauptmenge der Substanz) in Lösung bleibt.

Bleiäthylbromür: $Pb_2 (C_4 H_5)_3 Br$. Man stellt dasselbe durch Behandlung des schwefelsauren Bleiäthyloxyds mit Bromkalium dar. Ersteres Salz wird in Weingeist unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und eine alkoholische Lösung von Bromkalium zugesetzt; man bringt hierauf zuerst Ather und dann Wasser zu, und nimmt die ätherische Lösung für sich ab. Beim Verdunsten krystallisirt das Bleiäthylbromür daraus in langen Nadeln, die dem Chlorür ähnlich sich verhalten.

Bleiäthylchlorür: $Pb_2 (C_4 H_5)_3 Cl$. Es wird aus dem schwefelsauren Salze durch Zersetzung mit Chlorbarium dargestellt; man löst das schwefelsaure Salz in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure, fällt

---

[1]) Löwig, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 304; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 318; Pharm. Centralb. 1854, S. 200. — Cahours u. Riche, Compt. rend. T. XXXVI, p. 1002; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 355; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 316; Pharm. Centralbl. 1853, S. 485.

mit Chlorbarium, schüttelt das Ganze mit Aether und setzt soviel Wasser zu, dass zwei Schichten entstehen. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ausgezeichnet schöne, lange, stark glänzende Nadeln, die leicht in Aether und Weingeist löslich sind. Beim Erwärmen entwickeln sie einen starken, senfölartigen Geruch, schmelzen und zersetzen sich hierauf unter schwacher Verpuffung, wobei Jodblei und metallisches Blei hinterbleibt.

Bleiäthyljodür. Bei dem Versuche, diese Verbindung durch Zersetzung der mit etwas Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Bleiäthyloxyd mit Jodkalium und Schütteln mit Aether darzustellen, schied die ätherische Lösung bei freiwilligem Verdunsten Jodblei ab. Bei der Destillation mit Wasser ging ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von stechend senfölartigem Geruch über, welches keine freiwillige Zersetzung erlitt. Die Analyse desselben ergab 36,6 Proc. Blei, 25,1 Proc. Kohlenstoff, 5,7 Proc. Wasserstoff und 34,2 Proc. Jod, welche Zahlen nahe mit der Formel $Pb_4 (C_4H_5)_{12} I_3$ übereinstimmen.

Bleiäthyloxyd. Wahrscheinliche Formel $Pb_2 (C_4 H_5)_3 O + HO$. Man stellt es aus dem salpetersauren Bleiäthyloxyd dar; die Lösung desselben wird mit alkoholischer Kalilauge versetzt, mit Aether geschüttelt und soviel Wasser zugefügt, bis eine Trennung in zwei Schichten erfolgt. In der oberen ätherischen Schicht ist das Oxyd gelöst und wird daraus durch Verdunsten zuerst als dickölige Flüssigkeit erhalten, die jedoch mit der Zeit krystallinisch erstarrt. Es ist leicht löslich in Weingeist und Aether, in geringer Menge in Wasser. Es ist flüchtig, so dass beim Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes weisse Nebel sich bilden. Beim Erwärmen verdampft es unter Verbreitung weisser, heftig zum Niesen reizender Dämpfe. Die Lösungen reagiren alkalisch, schmecken unangenehm scharf und ätzend. Es fühlt sich schlüpfrig wie Kalihydrat an, und zieht schnell Kohlensäure aus der Luft an.

Kohlensaures Bleiäthyloxyd: $Pb_2 (C_4H_5)_3 O . CO_2$. Es hinterbleibt beim freiwilligen Verdampfen der weingeistigen Lösung des Oxyds in kleinen harten Krystallen. In Wasser ist es fast unlöslich, in Weingeist und Aether nur wenig löslich. Es besitzt einen stark brennenden Geschmak.

Schwefelsaures Bleiäthyloxyd: $Pb_2 (C_4 H_5)_3 O . SO_3$. Zur Darstellung setzt man zu der weingeistigen Lösung des Bleiäthyloxyds tropfenweise Schwefelsäure, so dass noch Oxyd überschüssig bleibt. Das schwefelsaure Salz scheidet sich als blendend weisser krystallinischer Niederschlag ab und kann mit Weingeist sowie mit Aether gewaschen werden, da es darin, sowie auch in Wasser, fast unlöslich ist. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Weingeist löst es dagegen leicht auf, und aus diesen Lösungen erhält man es in ziemlich grossen, glänzenden, octaëdrischen harten Krystallen.

Salpetersaures Bleiäthyloxyd: $Pb_2 (C_4H_5)_3 O . NO_5$. Es dient als Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Verbindungen des Radicals und wird aus der weingeistigen Lösung der Radicale durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, solange noch metallisches Silber sich abscheidet, dargestellt. Man verdampft die Lösung im Wasserbade, wobei eine dickölige Flüssigkeit hinterbleibt, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Verpuffung. In Weingeist und in Aether

ist es leicht löslich. Die weingeistige Lösung scheidet bei längerem Erwärmen etwas salpetersaures Bleioxyd aus. *A. S.*

Bleirauch bildet sich häufig beim Erhitzen von Blei oder von Glätte mit Kohle, und setzt sich beim Abkühlen als staubförmiges Bleioxyd an, das auch als Bleirauch bezeichnet wird.

Bleirhodanür, Schwefelcyanblei. a) Neutrales: $Pb\,Cy\,S_2$. Vermischt man die Auflösungen von neutralem essigsauren Bleioxyd und von Schwefelcyankalium, so bilden sich nach einiger Zeit gelbe glänzende Krystalle, welche sich in kaltem Wasser fast nicht auflösen, durch kochendes aber unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt werden. Beim Erhitzen blähen sie sich stark auf, entwickeln Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und hinterlassen ein poröses glänzendes Schwefelblei. Von Salpetersäure werden sie bei gelindem Erwärmen plötzlich mit grosser Heftigkeit zersetzt, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd abscheidet.

b) Basisches, $Pb\,Cy\,S_2 + PbO$, fällt nieder, wenn Kaliumrhodanür mit basisch-essigsaurem Blei vermischt wird, oder wenn man zu der Mischung von Kaliumrhodanür mit neutralem essigsauren Bleioxyd Ammoniak setzt; weisses, nach dem Trocknen gelblich erscheinendes Pulver, welches beim Erhitzen kein Sublimat von Schwefel giebt, aber Kohlensäure liefert. Durch Salpetersäure werden beide Salze zersetzt, durch Schwefelwasserstoff reines Schwefelblei gebildet. Beide Verbindungen sind von Liebig untersucht. Porret hatte früher das Schwefelcyanblei als zerfliessliches Salz beschrieben. *V.*

Bleisäure s. **Bleihyperoxyd** S. 74.

Bleischimmer nannte C. H. Pfaff [1]) ein dem Jamesonit verwandtes Mineral von Nertschinsk in Sibirien, welches wesentlich Blei, Antimon, Schwefel, etwas Arsen, Eisen und Kupfer enthält, derb, feinkörnig, licht bleigrau, schwärzlich angelaufen, undurchsichtig, metallisch schimmernd, weich und milde ist und das specifische Gewicht = 5,95 hat. Durch Zersetzung desselben entsteht die Bleiniere. *K.*

Bleischweif s. **Bleiglanz**.

Bleiseife. Palmer hat 1845 ein Patent erhalten auf die Bereitung von Bleiseife zum Zweck des Schmierens der Eisenbahnwagen u. s. w. Er bereitet sie, indem er Oelsäure, wie man dieselbe im unreinen Zustande aus Stearinsäurekerzenfabriken erhält, bis zum Sieden erhitzt und so lange Glätte einrührt als diese sich löst. Vor der Anwendung schmilzt man sie mit etwas Talg oder Oel zusammen. Es ist dies also nichts anderes als mit Fett vermischtes Bleipflaster.

Die Verbindung des Bleioxyds mit den Säuren des Leinöls, welche man durch Zersetzung der Kaliölseife mit Bleizuckerlösung erhält, dient, in Terpentinöl aufgelöst, zum Druck auf Tapeten, beim Belegen derselben mit echtem oder unechtem Gold, oder um sie behufs Anfertigung von Sammetmustern mit Scherwolle zu bestäuben. Es ist dazu nur die, wie oben angegeben, dargestellte Leinölbleiseife zu gebrauchen, weil mit noch soviel Glätte gekochtes Leinölpflaster, wenn

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXVII, S. 1.

man es in Terpentinöl löst und auf dünnes Papier druckt oder aufstreicht, durchschlägt und die Rückseite unansehnlich und zum Aufkleben schlecht geeignet macht. *V.*

Bleiseleniet, Bleiseleniuret, PbSe, kommt in der Natur als ein dem Bleiglanz ähnliches Mineral von 6,8 specif. Gewicht meist neben oder gemengt mit Bleiglanz vor. Beim Erhitzen von Blei mit Selen verbinden sich beide unter Feuererscheinung zu einer grauen porösen Masse, die Politur annimmt und silberweiss wird. Beim Glühen an der Luft entweicht zuerst etwas Selen, dann etwas Selenblei, und basisch-selenigsaures Bleioxyd bleibt zurück. Kalte Salpetersäure löst unter Zurücklassung von rothem Selen das Blei auf. Beim Erwärmen löst sich jenes zu seleniger Säure.

Schon sehr kleine Mengen von Selen machen Blei härter und schwerer schmelzbar. *V.*

Bleiselenocyanid: $PbCySe_2$. Nach Crookes [1]) wird diese Verbindung als citrongelber Niederschlag erhalten, wenn man die Lösungen von Kaliumselenocyanid und Bleizucker vermischt. Er ist in Wasser unter geringer Zersetzung löslich und krystallisirt aus der heissgesättigten Lösung in schön gelben Nadeln. *V.*

Bleisesquioxyd s. unter Bleioxyde S. 67.

Bleispath s. Cerussit.

Bleispeise [2]), *speis de plomb*, Hüttenmännische Benennung für die bei der Verarbeitung von arsen- oder antimon-haltenden Bleierzen erhaltenen Metallarsenverbindungen, welche aber auch Antimon und Schwefelverbindungen, letztere zuweilen selbst vorwaltend, enthalten. Die Zusammensetzung zweier Bleispeisen von Clausthal (I.) und von Andreasberg (II.) nach Bodemann, und Unterharzer Bleispeise (III.) nach Ahrend ist.

	I.	II.	III.
Blei	68,2	90,5	26,1
Arsen	—	0,1	13,0
Antimon	30,3	1,3	5,2
Kupfer	Spur	0,3	44,5
Silber	—	0,1	0,1
Eisen	Spur	2,6	5,5
Schwefel	1,5	5,0	2,8
Kobalt und Nickel	—	—	2,3

Fe.

Bleistein [3]), *matte de plomb*, *matt of lead*. Das bei der Gewinnung von metallischem Blei aus Bleiglanz erhaltene Gemenge von Bleisulfureten mit anderen Metallsulfureten von verschiedener Zusammensetzung je nach den Erzen und der Art der Arbeit. Als Beispiele von den Bestandtheilen des Bleisteins und den quantitativen Verhältnissen desselben mögen folgende Analysen angeführt werden

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler. Bd. LXXVIII, S. 177.

[2]) Br. Kerl: Handb. d. metallurg. Hüttenk. Bd. I, S. 250. — [3]) Ebend. Bd. I, S. 245.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Blei	25,1	20,2	9,8	79,5	91,5	85,5
Eisen	33,1	27,0	44,0	12,2	1,5	0,9
Kupfer . . .	12,1	27,6	27,8	—	—	3,2
Silber . . .	0,2	0,1	1,7	—	—	—
Nickel . . .	—	1,0	4,4	—	—	—
Zink	—	0,2	—	1,1	—	—
Arsen	2,4	0,6	—	4,2	—	—
Antimon . . .	4,7	1,0	—		—	—
Schwefel . . .	19,5	21,3	11,2	2,3	5,0	10,4

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Blei	3,5	62,0	73,3	13,6	8,3	60,7
Eisen	64,0	2,2	9,8	63,1	58,0	20,4
Kupfer . . .	0,8	18,6	0,4	0,9	0,9	0,5
Silber . . .	—	—	—	0,03	0,02	—
Nickel . . .	—	Spur	—	—	—	—
Zink	—	—	0,2	—	—	0,5
Arsen	—	—	—	—	—	—
Antimon . . .	—	—	0,4	0,1	2,4	0,4
Schwefel . . .	31,6	17,2	15,3	22,0	31,4	16,4

I. und II. sind Freiberger Bleisteine; III. und IV. von Pontgibaud; V. von Pesey; VI. und VII. von Poullaouen; VIII. von Holzappel; IX. bis XII. Oberharzer Bleisteine, IX. bis XI. von der Clausthaler-, XII. von der Lautenthaler Hütte.

Der Zusammensetzung nach lassen sich die Bleisteine der Hauptsache nach als Verbindungen von Bleisulfuret mit Eisensulfuret ansehen, zuweilen auch Subsulfurete dieser Metalle enthaltend. II. ist nach Rammelsberg $PbS + FeS . 2 Fe_2 S$; die Oberharzer Bleisteine sind nach ihm, wenn man von der kleinen Menge der fremden Schwefelmetalle absieht $n PbS + m FeS$; Bodemann nimmt für die Zusammensetzung die weniger einfache Formel $m (FeS . ZnS) + m (Fe_2 S . Cu_2 S . PbS . AgS)$. Hausmann hält die Bleisteine der Oberharzer Hütten für Gemenge von Bleisulfuret mit Magnetkies ($Fe_7 S_8$), weil diese Steine magnetisch sind, und sich in Höhlungen derselben zuweilen Krystalle von Magnetkies finden. *Fe.*

Bleisuboxyd s. **Bleioxyde** S. 62.

Bleisubsulfurete s. **Bleisulfurete** S. 80.

Bleisulfurete. Es giebt vier Sulfurete von Blei, von denen aber nur das dem Oxyd entsprechende Sulfuret genauer bekannt ist, während zwei Subsulfurete und ein Supersulfuret nicht vollständig untersucht sind.

Bleisulfuret.

Bleisulfid, Schwefelblei. Formel: PbS. In dieser Verbindung kommt das Blei am häufigsten in der Natur vor, sie führt den Namen Bleiglanz (s. d.). Auf trockenem Wege kann man sie durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile in verschlossenen Gefässen darstellen. Es findet dabei schwaches Erglühen statt. Erhitzt man dieselbe bis zum Weissglühen, so nimmt sie krystallinisches Gefüge und

starken Metallglanz an. Bei der Temperatur, wo sie schmilzt, sublimirt sie auch in geringer Menge und setzt sich dann häufig in regelmässigen Octaëdern ab.

Auf nassem Wege erhält man das Schwefelblei durch Fällung von löslichen Bleioxydsalzen mit Schwefelwasserstoff sowohl aus sauren wie aus alkalischen Lösungen. Bei der Ausscheidung aus sehr verdünnten Lösungen sieht es anfangs braun aus, wird aber beim Zusammenballen schwarz. Es ist in verdünnten Säuren, in reinen Alkalien und Schwefelalkalimetallen vollkommen unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird sowohl das auf nassem wie das auf trockenem Wege bereitete, so wie das natürliche Schwefelblei unter Schwefelwasserstoffentwickelung leicht zersetzt. Salpetersäure zerlegt es ebenfalls. Dabei wird ein Theil des Schwefels gewöhnlich abgeschieden, wenn man nicht heisse rauchende Säure und sehr fein vertheiltes Schwefelblei anwendet, in welchem Falle aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird und diese sich mit dem gebildeten Bleioxyd verbunden abscheidet, bis auf die höchst geringe Menge, welche bei der Schwerlöslichkeit des Salzes gelöst zu bleiben vermag, als weisses Pulver. Bleibt ein Theil des Schwefels unoxydirt, so bildet sich eine entsprechende Menge salpetersauren Bleioxyds. Durch Schmelzen des Schwefelbleies mit kohlensaurem Kali wird die Hälfte des Bleies metallisch abgeschieden, bei Zusatz von Eisen der ganze Gehalt unter Bildung von Schwefeleisen (s. Bleiarbeit, Niederschlagsarbeit).

Beim gelinden Glühen an der Luft entweicht etwa die Hälfte des Schwefels als schweflige Säure, der Rest verbindet sich, zu Schwefelsäure oxydirt, mit Bleioxyd und die Hälfte des Bleies scheidet sich metallisch ab. In Wasserdampf erhitzt entweicht Schwefelwasserstoff und das Blei bleibt metallisch zurück. Es bilden sich nämlich zuerst durch die Einwirkung des Wassers bei hoher Temperatur Schwefelwasserstoffgas und Bleioxyd, das Bleioxyd wirkt auf den Rest des Schwefelbleies ein und es entweicht schweflige Säure, während metallisches Blei zurückbleibt ($2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$). Das Schwefelblei wird durch wässerige schweflige Säure nicht zersetzt, auch nicht durch Kohlenoxyd und Kohlensäure beim Glühen. Chlor zerlegt es langsam in Chlorschwefel und Chlorblei.

Bleichlorosulfuret, Schwefelchlorblei bildet sich beim Digeriren von frischgefälltem Schwefelblei mit Chlorblei; der meistens gelbe Körper hat die Zusammensetzung $Pb\,Cl \,.\, 3\,PbS$. Eine ähnliche Verbindung entsteht auch wenn gelöstes Bleisalz oder Bleichlorid mit überschüssiger Salzsäure versetzt, mit nicht hinreichend Schwefelwasserstoff behandelt wird. Wenn 1 Thl. Bleizucker in 112 Thln. Wasser gelöst mit 14 Thln. concentrirter Salzsäure versetzt wird, so bewirkt Schwefelwasserstoff anfangs einen gelben, dann roth wie Selen werdenden Niederschlag, derselbe soll 3 At. Schwefelblei auf 2 At. Chlorblei enthalten.

Kochendes Wasser entzieht diesen Chlorsulfureten das Chlorblei und hinterlässt schwarzes Schwefelblei; durch Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird er vollständig in schwarzes Schwefelblei verwandelt.

Nimmt man zu obiger Bleilösung statt 14 Thle. Salzsäure ebensoviel eines vor zwei Tagen bereiteten Gemisches aus 2 Thln. starker Salzsäure mit 1 Thl. Salpetersäure, so entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit ein gelbrother, bald körnig

und zinnoberroth werdender Niederschlag, dem durch Kochen mit Wasser viel Chlorblei entzogen werden kann, wobei er pulverig und braun wird; ferneres Kochen mit Wasser verändert dies nicht mehr. Beim Erhitzen entweicht Schwefel und Schwefelwasserstoff (Reinsch[1]). Einleiten von mehr Schwefelwasserstoff verwandelt alles Blei auch in dieser Lösung in schwarzes Schwefelblei, dem Schwefel beigemengt ist.

Bleisubsulfurete.

Man hat zwei solcher Sulfurete: Pb_4S und Pb_2S. Durch Zusammenschmelzen von 25 Thln. feingepulvertem Schwefelblei mit 21,6 Thln. gekörntem Blei im Kohlentiegel erhält man, nach Bredberg, unter Verflüchtigung des überschüssig zugesetzten Bleies einen dunkel bleigrauen Regulus von körnigem Bruch, der mit dem Messer schneidbar ist und auf 4 Aeq. Blei 1 Aeq. Schwefel enthält.

Schmilzt man dagegen obiges Gemenge in einem hessischen Tiegel unter Borax, so nimmt dieser das überschüssige Blei als Oxyd auf und es bleibt ein blättrig-krystallinischer, etwas geschmeidiger Regulus, der nur 2 Aeq. Blei auf 1 Aeq. Schwefel enthält. Beide Verbindungen kommen in den Hüttenproducten nicht selten mit anderen Subsulfureten gemengt vor.

Bleisupersulfuret.

Wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit aufgelöstem Fünffach-Schwefelkalium mengt, so bildet sich im ersten Augenblick ein Niederschlag von schön blutrother Farbe. Er verliert aber diese Farbe in der Flüssigkeit schnell unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Bleisulfuret. Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd und Sesquioxyd sollen sich höhere, aber noch nicht untersuchte Verbindungen des Bleies mit Schwefel bilden. *V.*

Bleisuperchlorid. Wenn man in Salzsäure, welche durch eine Kältemischung stark abgekühlt erhalten wird, nach und nach Bleisuperoxyd einträgt, so bildet sich, nach Millon[2]), Wasserstoffsuperoxyd, es setzt sich Chlorblei ab und die Flüssigkeit wird intensiv gelb. Giesst man sie in viel Wasser, so scheidet sich braunes Bleisuperoxyd ab. Millon glaubt, dass dies von der Zersetzung aufgelösten Bleisuperchlorids herrühre. Sobrero und Selmi[3]) leiten in Kochsalzlösung Chlor und fügen nach und nach Chlorblei zu. Die Flüssigkeit absorbirt mehr Chlor, als sie ohne den Bleigehalt vermag und wird dunkelgelb; in offenen Gefässen entweicht bei längerem Stehen Chlor und Chlorblei setzt sich ab. In geschlossenen Gefässen kann sie aufbewahrt, selbst dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern. In viel Wasser gegossen, schlägt sich sogleich Bleisuperoxyd und Chlorblei nieder. Kaustische Alkalien, sowie kohlensaurer Kalk, letzterer unter Entweichen von Kohlensäure, schlagen sogleich Superoxyd nieder. Setzt man Manganchlorür hinzu, so wird Mangansuperoxyd und Chlorblei gefällt. Die Metalle werden durch diese Flüssigkeit rasch in Chloride verwandelt und organische Körper oxydirt.

V.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 130. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 236. — [3]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 616.

Bleisuperoxyd s. unter Bleioxyde S. 73.

Bleisuperoxyd, natürliches s. Schwefelbleierz.

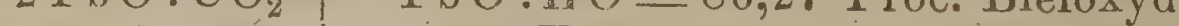
Bleisuperoxydhydrat S. 74.

Bleisuperoxydul s. Bleisesquioxyd S. 67.

Bleisupersulfuret s. unter Bleisulfurete S. 81.

Bleivitriol, Anglesit, Bleisulphat, Vitriolbleierz, Bleiglas, Bleivitriolspath, prismatischer Bleibaryt, *Plomb sulfaté*, *Sulphate of Lead*. Schwefelsaures Bleioxyd, $PbO . SO_3$, orthorhombisch krystallisirend und mannigfache Combinationen bildend, welche grosse Aehnlichkeit mit denen des Baryts haben, da beide Minerale, der Baryt $= BaO . SO_3$ und der Bleivitriol isomorph sind. Die Krystalle sind wie bei dem Baryt bald vorherrschend prismatische, oder tafelartige, oder pyramidale und unter den Gestalten das Prisma $\infty P \breve{2} = 78^0 46'$, das Querdoma $P\bar{\infty} = 76^0 17'$, das Längsdoma $P\breve{\infty} = 104^0 25'$, die Pyramide P mit dem Winkeln $128^0 49'$, $89^0 38'$, $112^0 18'$, die Längsflächen die gewöhnlichsten, so wie auch der Bleivitriol nach den Flächen des Querdoma und nach den Längsflächen spaltbar ist, jedoch im Vergleich mit Baryt nur unvollkommen. Farblos, weiss, grau, gelb, braun, demantartig bis wachsartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, Strich weiss, Härte = 3,0, sehr spröde; specif. Gew. = 6,2 bis 6,4. Vor dem Löthrohre zerknisternd, auf Kohle schmelzbar, in der Oxydationsflamme zu einer klaren Perle, welche beim Erkalten milchweiss wird, in der Reductionsflamme Blei gebend. In Säuren schwer, in Kalilauge vollständig auflöslich. *K.*

Bleiweiss. *Céruse*, *Blanc de Plomb*, *White lead*. Diese vielgebrauchte, am besten von allen weissen Farben deckende, namentlich zum Oelanstrich fast unersetzliche Malerfarbe ist eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat. Hochstetter [1]) sieht es, wohl mit vollem Recht, nach der Formel $2 PbO . CO_2 + PbO . HO$ zusammengesetzt an und hält die in einzelnen Proben gefundene grössere Menge an Kohlensäure von einer Einmischung von neutralem Salz abhängig, wogegen Mulder [2]) verschiedene basische Salze durch die Formeln:


$2 PbO . CO_2 + PbO . HO = 86,27$ Proc. Bleioxyd


$5 PbO . CO_2 + 2 PbO . HO = 85,86$ » »


$3 PbO . CO_2 + PbO . HO = 85,45$ » »

ausdrückbar annimmt. Zwar hat Mulder Kohlensäure und Wasser direct bestimmt, auch die Beimengung von Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei, nebst nie fehlendem basisch essigsauren Bleioxyd nicht übersehen. Es liegt aber in der That kein Grund vor, jene complicirten Zusammensetzungen für wahrscheinlich anzunehmen, wo so viele Verhältnisse bei der Analyse eines nicht chemisch reinen Präparates die Differenzen in den gefundenen Zahlen mit der berechneten nicht allein rechtfertigen, sondern unabwendbar machen.

Man hat drei wesentlich verschiedene Methoden der Darstellungsweise dieses Präparates, die älteste und das am besten deckende Prä-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 127; Bd. XIX, S. 70. — [2]) Journ. f prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 338.

parat liefernde ist die holländische, sie besteht darin, dass Bleiplatten bei angemessener Temperatur der Einwirkung von Essigdämpfen in einer viel Sauerstoff und Kohlensäure enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt werden. Es bildet sich basisch essigsaures Bleioxyd, dieses wird durch die Kohlensäure in eine Bleisalzlösung mit etwas überschüssiger Essigsäure verwandelt, während sich basisch kohlensaures Salz bildet, was man von den noch nicht angegriffenen Bleiplatten abklopft und verkauft.

Die andere Methode besteht darin, dass man Bleiglätte mit einem Bleisalz, welches basische Verbindungen zu bilden vermag, wie essigsaures oder salpetrigsaures Bleioxyd oder Chlorblei, befeuchtet und in einer Atmosphäre von Kohlensäure fortwährend reibt. Diese Methode wird die englische genannt und ist von Benson[1]) angegeben. Das so fabricirte Bleiweiss soll aber leicht gelblich ausfallen und scheint diese rationelle Fabrication vielleicht auch wegen Aufwand zu grosser Betriebskraft keine Verbreitung erlangt zu haben.

Die dritte Fabricationsmethode ist die sogenannte französische oder Thénard'sche. Sie besteht in der Fällung einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd durch hineingeleitete Kohlensäure. Die nach beendigter Fällung abgegossene Flüssigkeit enthält neben neutralem essigsauren Bleioxyd freie Essigsäure, welche bei so grosser Verdünnung auf das nach oben angegebener Formel zusammengesetzte basisch kohlensaure Bleioxyd nicht zersetzend wirkt. Die Flüssigkeit ist natürlich immer wieder geeignet, durch Digestion mit Bleioxyd in basische Lösung, welche durch Kohlensäureeinleiten das Bleiweiss liefert, verwandelt zu werden. Leider besitzt dies so dargestellte Präparat eine geringere deckende Kraft, wenn es mit Oel angerieben wird, als das holländische Bleiweiss, was unzweifelhaft, nach Stein[2]), von seiner geringeren Dichtigkeit, seinem geringeren specif. Gewicht herrührt. Die einfachste Probe auf die deckende Kraft von Bleiweiss scheint hiernach zu sein, dass man gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Sorten mit gleichviel Leinöl anreibt und das Gewicht eines gleichen Volumens solcher Farbe ermittelt, indem man ein kleines Gläschen unter Vermeidung des Einbringens von Luftblasen damit füllt. Die specifisch schwerste Farbe wird das deckendste Bleiweiss enthalten.

Fabrication des Bleiweisses.

1. Nach holländischer Methode.

Man muss möglichst reines Blei anwenden, Eisen, Kupfer, Schwefelblei sind namentlich zu fürchten. Man schmilzt es und giesst oder wirft es vielmehr mit etwa 15 Pfund fassenden Löffeln auf schiefliegende gusseiserne Platten, wo es sich ausbreitet und zu etwa $1/2$ Linie dicken unregelmässigen Platten erstarrt, die zu drei Fuss langen und fast $1/2$ Fuss breiten Streifen zugeschnitten werden. Man giesst diese Platten auch bisweilen in flache Blechformen; aber gewalztes Blei ist nicht anwendbar, weil es zu langsam angegriffen wird. Diese Platten rollt man spiralförmig auf, jedoch so, dass sich die Wandungen nicht

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXVIII, S. 131. Mangham; ebendas. Bd. LXXII, S. 320, Heard; ebendas. Bd. LXXIV, S. 223 u. Bd. LXXIX, S. 221. — [2]) Stein, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 134.

berühren, und stellt sie in die sogenannten Calcinirtöpfe, nachdem man vorher etwa zwei Pfund von mit Bierhefe gemengten Essig hineingeschüttet hat. Die aus beistehender Zeichnung ersichtliche Form der Töpfe, in denen *u* den Essig bezeichnet, hindert durch die Vorsprünge *b b* die Bleiplatte in den Essig zu tauchen. Einige bedecken die Töpfe mit runden Bleiplatten, Andere legen zwei Brettchen mit nicht ganz dichter Fuge darauf und bedecken letztere mit einem dritten, wodurch alles Einfallen von fremden Theilen verhindert, der Luftzutritt aber nicht abgeschlossen wird. Die so beschickten Töpfe bringt man in aus dichtem Bretterverschlag gebildete Kammern oder Loogen, welche 12 bis 15 Fuss lang und breit, $4^1/_2$ Fuss in die Erde eingegraben und ganz mit Mist umgeben sind. Nachdem man 1 Fuss hoch frischen, nicht zu trockenen, gut mit Stroh vermengten Pferdemist in den Loogen festgestampft hat umgiebt man die Töpfe mit Mist, darauf bringt man eine Bretterlage, wieder Mist, Töpfe u. s. w., so dass 5 bis 6 Töpfe übereinanderstehen, und schliesst dann die Loogen. Es sind in jeder Schicht Luftlöcher angebracht, damit man die anfangs leicht zu hoch steigende Temperatur bis auf 30° C., höchstens 50° C. mässigen kann. In den ersten vierzehn Tagen ist die Gährung des Mistes sehr lebhaft, allmälig sinkt er zusammen um ein Drittel seines Volumens und die Wärmeerzeugung nimmt ab, weshalb dann alle Luftlöcher geschlossen werden. Eine solche Looge enthält 1660 Töpfe mit etwa 60 Centner Blei, der Essig nebst Zusätzen wiegt etwa 20 Centner. Nach sechs Wochen öffnet man die Loogen, nimmt die Töpfe heraus, verkauft einen Theil des Mistes, der Rest wird, mit frischem gemengt, wieder verwendet. Bei gut geleiteter Operation soll die Flüssigkeit aus den Töpfen verdunstet sein. Die völlig in Bleiweiss umgewandelten Platten werden als Schieferweiss, *blanc en écaille*, *blanc d'argent*, verkauft; sie sind bei Anwendung guten Bleies sehr schön weiss, durch Kupfergehalt erscheinen sie aber bläulich, durch Eisen leicht missfarbig gelb. Der grössere Theil der Platten wird nicht ganz aufgezehrt sein, man hebt sie vorsichtig aus den Töpfen, rollt sie auf und klopft das noch anhängende Bleiweiss ab. Diese Arbeit ist wegen des Stäubens sehr gefährlich. Man hat daher (Lefevre) angefangen, die Platten unter Wasser durch ein paar canellirte Walzen von dem Bleiweiss zu befreien, aber man erhält auf diese Weise einmal kein Schieferweiss, was am besten bezahlt wird, und das Bleiweiss wird durch den Druck und die Reibung am Blei grau und unansehnlich. Poelman [1]) bringt auf mechanischem Wege die Bleiplatten, wie sie aus den Töpfen kommen, in ein Cylindersieb, welches das Bleiweiss absiebt und die metallischen Platten am Ende in einen geschlossenen Behälter auswirft. Eine Trennung des schönsten trockenen, schiefrigen Theiles findet hier freilich auch nicht statt, wohl aber soll die graue Färbung vermieden werden. Man rechnet, dass 100 Pfund Blei bei gutem Betriebe 120 Pfund Bleiweiss liefern; der metallische Bleirückstand soll nur 20 Proc. betragen. Dieser wird mit etwas Kohle umgeschmolzen. Das Bleiweiss wird zwischen Granitsteinen unter Wasser fein gemahlen, langsam geschlämmt, damit sich keine Luftblasen in dem absitzenden Schlamm

Fig. 3.



[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 186.

aufhalten. Nachdem die Masse sich gehörig gesetzt, wird das Wasser abgelassen, was stets bleihaltig ist und meist auf Chromgelb verarbeitet oder wohl auch mit Schwefelsäure gefällt wird. Den Brei giebt man in kleine zuckerhutförmige Gefässe von 5 Zoll Höhe und $3^1/_2$ Zoll, Durchmesser aus unglasirtem Thon oder Gyps gefertigt, in denen er leicht trocknet. Meist wird dem Brei noch etwas essigsaure Bleilösung zugerührt, die dem trockenen Bleiweiss mehr Zusammenhalt giebt, was im Handel gewünscht wird; denselben Zweck suchen Manche durch Stärke oder Gummizusatz zu erreichen. Durch Beimengung von $^1/_{16000}$ Indig oder bei geringeren Sorten von etwas Kienruss zu dem Brei sucht man die gelbliche Farbe zu verdecken. In dieser Form wird das Bleiweiss Kremser Weiss genannt.

Sehr vieles in den Handel gebrachte Bleiweiss mischen die Fabrikanten mit feingemahlenem Schwerspath. So verkaufen z. B. die belgischen Fabrikanten unter dem Namen

Kremserweiss, reines basisch kohlensaures Bleioxyd = Bleikalk,
Venetianerweiss, gleiche Gewichtstheile Schwerspath und Bleikalk,
Hamburgerweiss, 2 Thle. Schwerspath und 1 Thl. Bleikalk,
Holländerweiss, 3 Thle. Schwerspath und 1 Thl. Bleikalk.

Es kommen schlechte Sorten vor, welche nur $^1/_8$ Bleikalk enthalten. Statt ausgesuchtem weissen Schwerspath, den man nöthigenfalls noch durch Behandeln mit Salzsäure von seinem Eisengehalt zu befreien sucht, wird wohl auch schwefelsaures Blei, welches durch Fällung aus den Schlämmwassern gewonnen wurde, zur Vermischung benutzt, selten Kalkspath, Kreide, Alabaster, Gyps, Knochenerde, weisser Thon. Die letztgenannten Substanzen vermehren das Volumen des Bleiweisses zu sehr, decken selbst fast gar nicht, und namentlich die Kreide veranlasst nicht allein das Gelbwerden, sondern auch das Ablösen der Oelfarbe.

Die Unreinlichkeit der Arbeit mit Mist hat zuerst versuchen lassen, denselben durch ausgelaugte Lohe zu ersetzen, die Erwärmung und die Kohlensäureentwickelung durch dieselbe ist jedoch ungenügend.

Man hat später, im südlichen Deutschland namentlich, grössere, mit Pech ausgestrichene Kasten mit Essig gefüllt, demselben viel Bierhefe zugesetzt, wodurch eine bedeutende Kohlensäureentwickelung entsteht, und darüber Bleistreifen aufgehängt. Es fehlt bei diesen Einrichtungen gewöhnlich an Kohlensäure, und die Temperatur muss sorgfältig überwacht werden.

In neuester Zeit baut man Kammern aus Sandsteinplatten oder, wo diese nicht billig zu haben sind, aus Barrensteinen, die man mit Cement mauert, mit 2 Fuss dicken Wänden, im Lichten 16 Fuss breit und tief und hoch mit gewölbter Decke. In diesen werden Holzgestelle aufgestellt, ähnlich wie in Trockenstuben, um sie ganz mit Bleiplatten vollhängen zu können. Sie bieten den Raum für etwa 250 Centner Blei. Unter den Kammern liegt ein Dampfkessel von Kupfer, aus dem man täglich etwa 2 Oxhoft Wasser mit 72 Quart Essig von $4^1/_2$ Proc. Essigsäurehydratgehalt verdampft. Die Dämpfe treten unter einem niederen Tisch, der sie nach allen Seiten sich zu verbreiten zwingt, in die Kammer. Nachdem man zwölf Stunden geheizt hat, ist das Blei warm, mit Tröpfchen bedeckt. Nun zündet man in einem kleinen

Kanonenofen, der ebenfalls unter den Kammern steht, ein Holzkohlen- oder Coaksfeuer an und leitet die aus 30 bis 35 Pfund Kohlen täglich sich bildende Kohlensäure durch ein langes eisernes Rohr, damit sie sich thunlichst abkühle, ebenfalls in die Kammer. Ein Luftcanal am Boden der Kammer gestattet dem Stickstoff u. s. w. den Austritt. Nach fünf bis sechs Wochen pflegt das meiste Blei zerfressen und das Bleiweiss heruntergefallen zu sein. Bei gut geleiteter Temperatur bleiben nur 10 bis 15 Proc. Blei zurück. An dieser Einrichtung möchte nur noch eine Condensationsvorrichtung für entweichende Essigsäuredämpfe zu wünschen sein, was wohl durch mechanisches Aussaugen der Luft aus der Kammer mittelst Pumpe oder Ventilator durch Wasser bewerkstelligt werden könnte, wo man billige Betriebskraft zur Verfügung hätte.

Ob nicht nach Bolley's Methode aus schwefelsaurem Blei dargestellter Bleischwamm (s. S. 25) mit wenig Essig befeuchtet in einem langsamen Strom von Luft und Kohlensäure ein ganz ebenso gut deckendes Bleiweiss lieferte als die Bleiplatten, ist im Grossen nicht versucht. Im Kleinen lässt sich die Operation ganz nach Belieben leiten, nur muss man den Bleischwamm etwas pressen, weil sonst die Einwirkung bisweilen so heftig wird, dass zu starke Erhitzung entsteht. Wer sich billig schwefelsaures Blei in genügender Menge verschaffen kann, wird durch Ausbildung dieses Verfahrens das billigste Bleiweiss von guter Beschaffenheit erzielen. Richardson's [1]) Versuch, mit durch Granuliren fein zertheiltem Blei Bleiweiss zu erzeugen, leidet nur an der Ungleichheit der Körner. Es bleibt Blei im metallischen Zustand eingemengt, welches beim Reiben grau färbt. Wood's [2]) und Gannal's [3]) Verfahren leiden an Mangel von zugeführter Luft und Kohlensäure.

2. Nach der französischen Methode.

Die Fällung des basisch essigsauren Bleioxyds durch Kohlensäure wurde zuerst auf Thénard's Vorschlag von Brechoz und Leseur [4]) in Clichy bei Paris ausgeführt.

Man erhält die Bleiglätte im Handel nicht rein genug, pflegt sich deshalb aus reinstem Blei selbst Massicot (s. Art. Blei) darzustellen und daraus die Lösung von basisch essigsaurem Blei. Einige pflegen das Blei zu schmelzen und durch Siebe in kaltes Wasser zu giessen, wodurch feine Fäden gebildet werden, die, mit Essig befeuchtet, sich leicht oxydiren. Dieser Weg bietet keine Vortheile. In die Lösung wird nun Kohlensäure geleitet, indem man dieselbe entweder aus Kalk oder Dolomit mit Salzsäure, wo der Preis es gestattet, oder mit Schwefelsäure entwickelt, wozu aber die Gesteine gepulvert und während der Entwickelung gerührt werden müssen, oder man erzeugt die Kohlensäure durch Verbrennung von Coaks, wäscht dieselbe, um sie von schwefliger Säure zu befreien, durch kohlensaure Natronlösung und presst oder saugt sie mit Hülfe von Pumpen, wie in den Zuckerfabriken, oder mittelst Ventilatoren, oder der Archimedischen Schnecke oder den bei der Leuchtgasbereitung üblichen Exhaustoren in die Bleilösung.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXII, S. 204. — [2]) Ebend. Bd. LIV, S. 127. — [3]) Ebend. Bd. CVI, S. 273; auch Bd. LXXXVIII, S. 463 und Bd. LXXXIX. S. 124. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XII, S. 272.

An einigen Orten bedient man sich des von natürlichen Kohlensäurequellen entwickelten Gases, so in Vichy und Linz am Rhein, wo Bischoff und Rhodius die Kohlensäure in einen Thurm, in welchem die Bleilösung fortwährend als Regen niederfällt, treiben. Sie benutzen die Kohlensäure, welche sich in unterirdischen Höhlen in der Gegend des Laacher Sees ansammelt. Die Concentration und Temperatur der Bleilösung ist von grosser Bedeutung bei dieser Fabricationsweise und sie erzielen nicht allein ein sehr weisses, sondern auch ein besser deckendes Bleiweiss als durch Einleiten von Kohlensäure. Die bei der Gährung sich entwickelnde Kohlensäure zu benutzen, erschweren oft die Steuergesetze, die Anwendung des Gases hier findet aber auch wegen Beeinträchtigung des Verlaufs der Gährung selbst nicht oft statt. Es ist wichtig, die Lösung von Bleiessig nicht zu vollständig mit Kohlensäure auszufällen, weil sich sonst mehr neutrales kohlensaures Blei bildet.

Die Flüssigkeit zapft man von dem gebildeten Niederschlage ab, sättigt sie wieder mit Bleioxyd und verwendet sie aufs neue. Es wird also der Verlust an Essigsäure fast gänzlich vermieden und der Process auf eine sehr kurze Zeit beschränkt. Das so erhaltene französische Bleiweiss ist oft etwas weisser als das holländische, weil letzteres oft eine geringe Menge Schwefelblei enthält, aber jenes hat den grossen Fehler einer geringeren Deckkraft, welcher Unterschied nicht in der chemischen Zusammensetzung liegt, sondern durch die physikalische Beschaffenheit der kleinsten Theile bedingt zu sein scheint; das holländische Bleiweiss bildet sich nämlich aus einer ganz concentrirten Lösung, oder aus feuchtem Salz bei einer Temperatur von 45⁰ bis 70⁰ C., während das französische sich aus einer verdünnten und fortwährend schwächer werdenden Lösung in der Kälte absetzt. Das holländische Bleiweiss erscheint daher dichter, undurchsichtiger; das französische besteht aus krystallinischen unregelmässigen Blättchen, die über einander gelagert durchsichtig sind. Das Pressen des französischen Bleiweisses verdichtet es nicht; durch Fällen der Lösung in der Wärme soll ein besseres Product erhalten sein, doch vermag man nicht, so viel man sich auch bemüht hat, dem französischen Bleiweiss dieselbe deckende Kraft wie dem auf holländische Weise bereiteten, zu geben.

V.

Bleiweisspflaster, *Emplastrum Cerussae s. album coctum.* Es wird durch Einwirkung von fetten Oelen auf Bleiweiss erhalten, und enthält neben den fettsauren Bleisalzen auch unzersetztes kohlensaures Blei eingemengt (s. Emplastrum).

Bleizinnober. Wenig gebräuchlicher Name für Mennige oder Minium, weil sie statt Zinnober als Farbe benutzt wird.

Bleizucker, neutrales krystallisirtes essigsaures Bleioxyd, *Sacharum Saturni* s. *Plumbi*, *Acetas plumbicus*, *Sucre de saturne*, *Acétate de plomb*, *Sugar of lead.* Die neutrale Verbindung von Bleioxyd mit Essigsäure kannte schon Basilius Valentinus im funfzehnten Jahrhundert; wegen seines süssen Geschmackes wurde dieses Salz bald allgemein als Bleizucker bezeichnet; Libavius nennt es in seiner Alchymia (1595) *Sacharum saturni quintessentiale* (Kopp, Geschichte der Chemie).

Der Bleizucker, das krystallisirte Salz, hat die Formel: $PbO . C_4H_3O_3 + 3$ aq., oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 + 3$ aq. Es bildet sich leicht beim Lösen von Bleioxyd in wässeriger Essigsäure, oder bei Einwirkung von Luft und Essigsäure auf metallisches Blei, und es wird nach diesen beiden Methoden erhalten, und hauptsächlich im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es mehrfache technische Verwendung findet.

Nach dem älteren Verfahren verwandelt man das Blei durch Giessen, nicht durch Auswalzen, in dünne Bleiplatten, welche man zerschneidet und in thönerne (steingutene) Töpfe bringt. In letzteren befindet sich etwas Essig, und zwar so viel, dass die eingesetzten Bleiplatten gerade zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchen. Dadurch, dass man die so vorgerichteten Gefässe einer Temperatur von 18° bis 22° C. aussetzt, findet eine Corrosion der Bleiplatten statt, welche mit derjenigen vollkommen übereinkommt, die bei der Gewinnung des Bleiweisses (s. d. Art. S. 84) nach der holländischen Methode auf dieselbe Art eingeleitet wird. In Folge der gleichzeitigen Einwirkung des feuchten Essigsäuredampfes und der atmosphärischen Luft überzieht sich der aus der Flüssigkeit hervorragende Theil der Platte mit Bleiweiss oder kohlensaurem Bleioxyd in Gestalt einer Rinde. Sobald dieses sich in einem gewissen Grade gebildet hat, wendet man die Platten in den Töpfen um, so dass, was vorher eingetaucht war, nunmehr hervorragt, und umgekehrt; dadurch löst sich das Oxyd des nun eingetauchten Theils in dem Essig auf, während das freie Blei sich wieder mit Carbonat überzieht. Das Umkehren der Bleiplatten in der Flüssigkeit wird täglich mehrmals wiederholt, bis sich der Essig, als mit Bleioxyd gesättigt erweist oder wenigstens nur noch sehr wenig darauf einwirkt. Der flüssige Inhalt der Thongefässe wird nun in Abdampfpfannen zusammengegossen. Es besteht derselbe aus einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd, welche durch suspendirte Theilchen metallischen Bleies und ungelösten Bleioxyds ein milchiges, ins Grauliche ziehendes Ansehen hat. Das Abdampfen geschieht anfangs ohne weitere Klärung der Flüssigkeit in Blei, verzinntem Kupfer oder auch geradezu in Kupfer (wobei man Stücke metallischen Bleies in die Flüssigkeit legen muss, um die Aufnahme von Kupfer zu verhüten) bis auf $^2/_5$ des anfänglichen Volumens, wobei noch ein grosser Theil des suspendirten Oxyds aufgenommen und die Sättigung der Säure vervollständigt wird. Was sich von den trübenden Theilchen bis dahin nicht gelöst hat, wird durch Absetzenlassen entfernt und die klare Flüssigkeit alsdann weiter abgedampft bis zu dem Punkte, wo ein Tropfen, zur Probe auf einen kalten Körper gebracht, rasch krystallisirt. Nunmehr, nachdem man der Auflösung einige Ruhe zur vollständigen Klärung gegönnt hat, zapft man sie entweder in glasirte thönerne Kasten oder Holzgefässe und lässt das Salz anschiessen. Die Lösung gesteht in der Regel zu einer aus ineinander verwobenen Nadeln bestehenden Salzmasse, von welcher man die Mutterlauge sorgfältig abtropfen lässt. Man kann diesen Rückstand, der unreinen gelb anschiessenden Bleizucker enthält, mehrmals einer neuen Quantität Auflösung zusetzen, worauf man sie mit kohlensauren Alkalien fällt und das erhaltene kohlensaure Blei, wie in der folgenden Methode, in Bleizucker verwandelt. — Das beschriebene Verfahren gewährt zwar auf der einen Seite den Vortheil der grösseren Reinheit des Salzes und des Umstandes, dass man nur neutrales Salz erhält, es ist indessen

wegen der damit verknüpften Umständlichkeit und des grossen Zeitaufwandes anderntheils ziemlich kostspielig.

Viel expeditiver und wohlfeiler ist das neuere Verfahren, nach welchem man geradezu Bleioxyd, nämlich Bleiglätte, in Essig auflöst. Die Anwendung des käuflichen Essigs bringt nun den doppelten Missstand mit sich, dass in Folge der von extractiven Bestandtheilen herrührenden gelben Farbe des Essigs das gebildete Salz unrein ausfällt (es entstehen dann gelbliche, nicht leicht zu reinigende Krystalle), und endlich wegen der grossen Verdünnung, in welcher sich die Säure im Essig befindet, langsamere Auflösung erfolgt und ein langwieriges und kostspieliges Abdampfen nöthig wird. Abgesehen von den Kosten des Abdampfens und dem Zeitverluste tritt aber namentlich der grosse Uebelstand ein, dass sich viel basisch-essigsaures Salz bildet, theils indem das neutrale Salz bei längerer Berührung mit dem Bleioxyd noch mehr davon löst, theils indem bei dem Abdampfen mit den Wasserdämpfen fortwährend Essigsäure sich verflüchtigt und so aus dem neutralen Salze auch basisches Salz entsteht; daher der Flüssigkeit, sobald sie concentrirt genug ist, Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt werden muss.

Man kann nun diese Uebelstände vermeiden, wenn man sogleich einen reinen und hinreichend concentrirten Essig anwendet. Man benutzt deshalb meistens die durch Reinigung von rohem Holzessig erhaltene sogenannte Essigsäure, die natürlich namentlich frei von Empyreuma, von Schwefelsäure und schwefliger Säure sein muss. Es ist klar, dass eine starke Säure, wegen der raschen Einwirkung, sogleich neutrales Salz bilden, und dass es ferner einen gewissen Concentrationsgrad der Essigsäure geben muss, bei dem der Wassergehalt derselben eben hinreicht, um den gebildeten Bleizucker in der Wärme noch aufgelöst zu erhalten. In diesem Falle hat man nicht nöthig abzudampfen, die Krystallisation erfolgt durch blosses Abkühlen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Säure von 8° B. (1,060 specif. Gew.) beiden Bedingungen Genüge leistet. Eine solche Säure enthält 45,3 Proc. reines Säurehydrat, es erfordern mithin 100 Thle. derselben 84,5 Thle. Bleioxyd, um Bleizucker zu bilden. Zu dem Ende übergiesst man die feingemahlene Glätte in dem angeführten Verhältniss mit Essigsäure in einem passenden Kessel; die Auflösung geht unverzüglich und so rasch vor sich, dass hinreichend Wärme frei wird, um allen gebildeten Bleizucker in Auflösung zu erhalten. Um indessen Zeit zum Decantiren zu gewinnen, unterstützt man die Operation durch etwas weniges Feuer unter dem Kessel. Sollte die zu klärende Auflösung zu concentrirt ausfallen und eine zu compacte Krystallisation zu fürchten sein, so wendet man das zur Reinigung der Gefässe angewendete Waschwasser zur Verdünnung an, bis das Aräometer etwa 50° B. (1,53 specif. Gew.) zeigt. Sobald sich das Unaufgelöste abgesetzt hat, bringt man die Flüssigkeit in den irdenen Kasten oder in das Bleigefäss zur Krystallisation. Nach Verlauf von 1½ Tagen ist der Anschuss vollendet, man lässt die Mutterlauge rein abtropfen und trocknet die Krystalle. Aus obigen 184,5 Thln. Mischung erhält man 143 Thle. Bleizucker, und zwar ¾ in Krystallen und ¼ als Mutterlauge.

Der Bleizucker lässt sich auch aus unreinem rohen Essig, der noch verdünnt ist und Schleim, Farbstoffe u. dergl. enthält, auf vortheilhafte Weise so darstellen, dass man den Essig in einer Blase

zum Sieden erhitzt, und die Dämpfe, ohne sie vorher durch einen Kühlapparat zu leiten, sogleich mit der Bleiglätte in einem passenden Gefäss in Berührung bringt; natürlich erfolgt hier durch die chemische Verwandtschaft zwischen Oxyd und Säure die vollständige Verdichtung der Dämpfe der letzteren; von den Wasserdämpfen wird aber nur ein Theil condensirt und man erhält sogleich eine heiss gesättigte Lösung des neutralen Salzes, welches beim Erkalten krystallisirt. Nach Stein ist es hierbei zweckmässig, die Glätte mit wenig Wasser anzurühren und die Dämpfe etwas zu spannen, in welchem Falle das Oxyd sich leichter und ohne Säureverlust mit der Säure sättigen soll.

Man trennt die Krystalle durch Abtropfen von der Mutterlauge. Diese, welche basisches Salz enthält, wird jedes Mal mit Essigsäure neutralisirt, oder so oft bei neuen Operationen hinzugesetzt, bis es sich soweit angehäuft hat, dass es die Krystallisation hindert, worauf man mit kohlensauren Alkalien fällt; hierbei entsteht kohlensaures Bleioxyd, welches man mit der Glätte auflöst, und essigsaures Natron, woraus man die Essigsäure mittelst Schwefelsäure wieder gewinnt. Zuweilen wird auch die Mutterlauge für sich eingedampft, das Product durch Umkrystallisiren gereinigt und der Rest endlich gefällt. Die käufliche Glätte, wie sie jederzeit zur Auflösung angewendet wird, ist unrein; hieraus erklärt sich der beim Auflösen derselben immer bleibende wenn auch geringe Rückstand, der sorgfältig gesammelt wird. Er besteht nämlich aus Bleioxyd, Kupferoxyd und zum grossen Theile aus Silber (aus dem Werkblei stammend), worauf er ausgebeutet wird. Das Kupfer, welches sich zum Theil auflöste, ertheilt dem Bleizucker einen Stich ins Azurblaue, welcher von vielen Käufern gesucht wird; sollte das Gegentheil stattfinden, so reicht es hin, in die Salzlösung einzelne Bleiplatten zu legen.

Das krystallisirte Salz wird nach dem Abtropfen bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd krystallisirt in farblosen monoklinometrischen Krystallen: $\infty P \,.\, {}_0P \,.\, \infty P \infty$; zuweilen sind die Flächen $0P$ vorzugsweise ausgebildet, so dass die Krystalle tafelförmig erscheinen. Die Krystalle spalten parallel $0P$ und $\infty P \infty$. Die Krystalle sind im reinen Zustande farblos, oft erscheinen sie durch einen geringen Gehalt an Kupfer bläulich oder grünlich; sie haben ein specifisches Gewicht = 2,57. Das Salz hat einen anfangs zuckersüssen, später zusammenziehenden, widrig metallischen Geschmack; es ist giftig und röthet schwach Lackmus. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $1^1/_2$ Thln., bei 40° C. in 1 Thl., bei 100° C. in $^1/_2$ Thl. Wasser; es löst sich in 8 Thln. starkem Alkohol, leichter in wässerigem, weniger leicht in absolutem Weingeist. Eine gesättigte wässerige Lösung von Bleizucker wird durch starken Alkohol gefällt, aus einer concentrirten Lösung des Salzes in Weingeist scheidet es sich durch Zusatz von absolutem Alkohol oder Aether theilweise ab. Absoluter Weingeist entzieht den Krystallen bei wiederholter Behandlung alles Krystallwasser, es bildet sich wasserfreies Salz, $PbO \,.\, C_4H_3O_3$, welches aus seiner Lösung in absolutem Alkohol sich in wasserfreien Krystallen, welche sechsseitige Tafeln sind, abscheidet. Die Krystalle des wasserhaltenden Salzes verwittern an warmer Luft langsam und unvollständig, über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie alles Krystallwasser. Allmälig erwärmt, fangen die Krystalle bei 75° C. an zu

schmelzen, und geben eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarrt; wird das geschmolzene Salz in einer Temperatur von etwas über 100° C. erhalten, so verliert es alles Wasser und wird zu einer staubigen Masse; mit dem Wasser entweicht hierbei immer etwas Essigsäure. Das wasserfreie Salz schmilzt erst gegen 280° C., etwas unter 200° C. erstarrt es zu einer grob krystallinischen Masse, welche, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, krystallisirtes wasserfreies neutrales Salz giebt. Bei höherer Temperatur wird das wasserfreie Salz zersetzt, es bildet sich neben Essigsäure hauptsächlich Aceton und Kohlensäure, und in der Retorte bleibt äusserst fein vertheiltes, sehr pyrophorisches Blei zurück.

Das wasserhaltende Salz wird an der Luft auf der Oberfläche theilweise zersetzt, indem Essigsäure entweicht und Kohlensäure aus der Luft aufgenommen wird. Die wässerige Lösung zersetzt sich durch Aufnahme von Kohlensäure noch leichter, ein Strom von Kohlensäure fällt aus der Lösung des neutralen Salzes besonders in der Wärme einen Theil des Oxyds; beim Erhitzen der Lösung entweicht mit den Wasserdämpfen Essigsäure, und es bildet sich basisches Salz, welches die Krystallisation des neutralen erschwert.

Kalilösung von 1,06 specif. Gewicht zu einer kochenden Lösung von Bleizucker tropfenweise gesetzt, giebt keinen bleibenden Niederschlag, bis die Flüssigkeit plötzlich zu einem weissen Brei erstarrt, einem basischen Doppelsalze: $2 KO . 3 PbO . 3 C_4 H_3 O_3 + HO$.

Reines Ammoniak, sowie Baryt- oder Kalkwasser fällen die Lösung von 1 Thl. Salz in 10 bis 16 Thln. Wasser nur, wenn Kohlensäure zutreten kann. Eine Lösung von Bleizucker in viel überschüssiges Ammoniak getröpfelt, scheidet zuweilen Bleioxydhydrat, häufig krystallisirtes wasserfreies Oxyd ab; wird zu einer nicht zu concentrirten Lösung des Bleisalzes Ammoniak gesetzt, so bildet sich basisch-essigsaures Salz. Die wässerige Lösung von Bleizucker löst mit Leichtigkeit noch Bleioxyd auf, damit basisch-essigsaures Salz bildend (s. Bleiessig); besonders leicht und schnell erfolgt die Lösung beim Kochen des Gemenges in einer Silberschale, welches Verfahren Rochleder[1]) deshalb zur Darstellung des Bleiessigs empfiehlt.

In der Heilkunde hat der Bleizucker gegen die Phtysis Anwendung gefunden. Er macht Holz, Papier u. dgl. leicht verbrennlich; mit essigsaurem Blei getränktes Papier glimmt, ein Mal entzündet, wie Feuerschwamm fort. Er wird vielfach in der Technik verwendet, hauptsächlich zur Darstellung von Alaunbeize durch Fällung von Alaun (s. Bd. I, S. 399), dann zur Darstellung des Chromgelb, zuweilen zur Darstellung von Essigsäure, Essigäther, essigsaurem Kali oder anderen essigsauren Salzen. Früher ward es geringeren Weinen wohl zugemischt, um den Geschmack derselben zu verbessern, ein Zusatz der natürlich im höchsten Grade schädlich ist, zum Glück aber durch Schwefelwasserstoff (Hahnemann'sche Weinprobe) leicht entdeckt werden kann. Der käufliche krystallisirte Bleizucker ist häufig etwas grünlich, durch einen kleinen Gehalt an Kupfer und Eisen; durch Behandlung der Lösung mit metallischem Blei wird das Kupfer fast vollständig ausgeschieden. Das Salz enthält ferner meistens etwas basisch-essigsaures oder kohlensaures Bleioxyd beigemengt.

---

[1]) Sitzungsberichte d. Wien. Akad. Bd. XXIX, S. 38.

Seit einigen Jahren kommt ein amorpher, unreiner brauner Bleizucker im Handel vor, der einen schwachen Ueberschuss an Base enthält und in Färbereien und Kattundruckereien vielfach statt des reinen Bleizuckers verwendet wird. Dieses Product wird dargestellt, indem man metallisches Blei (bei Zutritt von Luft) oder Bleiglätte in destillirtem, noch unreinen Holzessig löst, die schwach basische Lösung wird sogleich soweit eingedampft, dass sie beim Erkalten erstarrt; man lässt sie unter Umrühren erkalten, und giesst sie dann aus, worauf sie eine trockene gelbe oder gelbbraune amorphe Masse von muschligem Bruch bildet. Dieser rohe Bleizucker löst sich in Wasser mit gelblicher Farbe unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes. Er wird in grosser Menge statt des theureren krystallisirten reinen Bleizuckers in der Druckerei und Färberei zur Darstellung dunkler Farben verwendet.

Es ist nicht wohl zu bezweifeln, dass das essigsaure Bleioxyd hier in den meisten Fällen überhaupt durch den wohlfeileren essigsauren Baryt ersetzt werden könnte, indem es sich hier gewöhnlich nur um die Essigsäure, nicht um die damit verbundene Base handelt, welche letztere bei Anwendung von Bleizucker in grossen Massen als schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden wird und unbenutzt verloren geht. *Fe.*

Bleilegirungen. Das Blei verbindet sich im Allgemeinen leicht mit einzelnen Metallen, mit anderen gar nicht; nur einige der Legirungen sind für die Technik von Werth. Viele geschmeidige Metalle verlieren schon durch geringen Bleigehalt bedeutend an Zähigkeit und das Blei wird durch geringe Beimengung anderer, selbst der dehnbarsten Metalle härter, meist auch minder dehnbar.

Mit Aluminium lässt es sich nicht durch Zusammenschmelzen vereinigen (s. Art. Aluminiumlegirungen 2. Aufl. Bd. I, S. 631).

Mit Antimon zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, liefert es nur eine poröse Masse. Bei doppeltem Gewicht des Bleies ist die Legirung zwar noch porös und hart, aber hämmerbar. Mit $^1/_4$ bis $^1/_{16}$ seines Gewichtes an Antimon zusammengeschmolzen, liefert das Blei das gewöhnliche Schriftzeug oder Letternmetall der Buchdrucker (s. Art. Antimonlegirungen Bd. II, 1, S. 76, auch Art. Blei Bd. II, 2, S. 37, auch Art. Legirungen Bd. IV, S. 817). Johnson[1]) empfiehlt ein Letternmetall aus 1 Thl. Antimon, 3 Thln. Zinn und nur 1 Thl. Blei, was aber für alle gewöhnlichen Zwecke viel zu kostbar ist. Aehnlich verhält es sich mit der wohl noch besseren Legirung, welche Besley[2]) empfohlen. Er lässt 8 Thle. Nickel mit 5 Thln. Kobalt, 8 Thln. Kupfer und 2 Thln. Wismuth einschmelzen und giesst dies Gemisch in eine geschmolzene Legirung von 100 Thln. Blei, 30 Thln. Antimon und 20 Thln. Zinn. Zu Zeugdruckformen in Gent gebraucht man, nach Fischer[3]), eine Legirung von 15,75 Thln. Antimon, 37,44 Thln. Blei, 46,81 Thln. Zinn. Zum Abklatsch der Perrotinedruckformen wird auch empfohlen 10,5 Antimon, 9 Wismuth, 48 Zinn, 32 Blei oder gleiche Theile der drei zuletzt genannten Metalle.

Mit Arsen schmilzt das Blei zu einer spröden Masse von blätterigem Gefüge zusammen, welche ungefähr $^1/_6$ Arsen enthält. Giraud[4])

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 464. — [2]) Chem. Centralbl. 1856, S. 511. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 472. — [4]) Ebendas. Bd. CXXX, S. 155.

empfiehlt, Blei, welches zum Verbleien von Eisen oder Kupfer dienen soll, mit 6 Proc. Arsen zu legiren, es hafte dadurch viel vollkommener an den genannten Metallen und widerstehe besser der Oxydation. Blei mit geringem, 0,3 bis 0,8 Proc. betragendem, Arsengehalt dient zur Darstellung von Schrot (s. Art. Blei Bd. II, 2, S. 27).

Eisen mit Blei geschmolzen trennt sich beim Erkalten in zwei Schichten, das oben aufschwimmende Eisen enthält nur eine Spur Blei und ebenso das unten sich sammelnde Blei sehr wenig Eisen (Guyton). Nach Karsten erhält man ein 2 Proc. Blei enthaltendes Eisen, wenn man Eisen mit einem Gemenge von Glätte und Kohle zusammenschmilzt. Diese Masse besitzt ein grobblätteriges Gefüge, ist spröde, ohne hart zu sein. Wenn man beim Frischen des Eisens 1 bis 2 Proc. Glätte aufgiebt, nimmt das Eisen kein Blei auf. Dagegen hat Sonnenschein[1]) in Höhlungen der Sauen eines ausgeblasenen Oberschlesischen Hohofens eine theils in Würfeln, theils in federförmig aneinander gereihten Nadeln krystallisirte Eisenbleilegirung gefunden, von 10,560 specif. Gewicht, messinggelb, stellenweise blauschillernd und etwas härter als Blei, welche 88,8 Proc. Blei auf 11,1 Eisen enthielt, der Formel Pb_2Fe entsprechend.

Gold schmilzt mit dem Blei leicht in allen Verhältnissen zusammen, die erkaltete Masse ist jedoch an allen Theilen in verschiedenem Verhältniss gemischt. Durch $^1/_{2000}$ Bleigehalt wird das Gold schon ungeschmeidig, bei $^1/_{12}$ Bleigehalt hat die Legirung zwar noch die Farbe des Goldes, ist aber spröde wie Glas. Bei der Legirung des Goldes mit Kupfer und Silber ist deshalb sehr darauf zu sehen, dass letztere Metalle ganz bleifrei seien. Durch Absaigerung ist das Gold schwieriger als das Silber dem Kupfer zu entziehen, ebenso bedarf das Gold beim Abtreiben einer höheren Temperatur (s. Art. Saigern Bd. VII, und Art. Abtreiben Bd. I, S. 59).

Iridium giebt mit seinem achtfachen Gewicht Blei zusammengeschmolzen eine geschmeidige Legirung, härter als Blei. Beim Abtreiben hinterlässt diese ein grobes, dunkeles Pulver auf der Kapelle.

Kalium schmilzt mit seinem vierfachen Volumen Blei leicht zu einer festen, spröden, feinkörnigen, silberweissen Masse zusammen, die sowohl an der Luft als in Wasser leicht zersetzt wird. Nach Vauquelin[2]) und Serullas[3]) soll man 10 Thle. Bleiglätte mit 6 Thln. verkohltem Weinstein genau gemischt in einem lutirten Tiegel bei heftiger Hitze reduciren. Bei Zusatz von etwas Kohlenpulver zu dem Gemenge erhält man einen Pyrophor.

Kupfer und Blei verbinden sich nur wenn beide Metalle in annähernd gleicher Menge vorhanden zu einigermaassen gleichmässigen Legirungen, sonst strebt das Kupfer beim Ausgiessen sich an der Oberfläche anzusammeln. Im Allgemeinen ist anzurathen, das Kupfer zuerst recht hitzig zu schmelzen und aus einem zweiten Tiegel das recht heisse Blei in gleichem Gewicht allmälig zuzugiessen, wobei man fleissig umrührt; vor dem Ausgiessen erhitzt man noch möglichst stark. Durch Umschmelzen wird die Mischung gleichförmiger. Sollen dann die Metalle in anderem Verhältniss legirt werden, so setzt man der obigen Legirung, nachdem man sie wieder geschmolzen, von dem einen oder

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 168. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VII, p. 38. — [3]) Ebendas. T. XXI, p. 197.

anderen Metall im geschmolzenen Zustande hinzu. Sie hat eine graulich röthliche Farbe, hellrosenrothen, graugefleckten Bruch, mit dichtem körnigen Gefüge. Das Gussstück zeigt eine etwas eingesunkene, mit grauer, etwas glänzender Haut bedeckte Oberfläche; es lässt sich hämmern und erscheint fett beim Feilen. Die geschliffene Oberfläche ist hellroth ins Graue übergehend. Diese Legirung ist billig, und da sie sich walzen lässt, so ist sie in vielen Fällen anwendbar, wo eine grössere Härte nicht erforderlich ist.

3 Thle. Blei und 1 Thl. Kupfer hat schon im Allgemeinen die Eigenschaften des Bleies, ist jedoch nicht so weich, ist spröder, und von körnigem, nicht hackigem Bruch. 9 Thle. Blei mit 1 Thl. Kupfer ist dem Blei noch ähnlicher, dennoch merklich spröder, minder hämmerbar und von minder hackigem Bruch. Blei, ein Procent Kupfer enthaltend, ist durch die physikalischen Eigenschaften kaum von reinem Blei zu unterscheiden. Kupfer, welches 1 Proc. Blei enthält, sieht genau wie reines Kupfer aus, nur erscheint die Politur etwas blasser, der Bruch etwas matter, blasser und nicht so gleichfarbig, unter dem Hammer erscheint es weicher, es dreht und feilt sich aber eben so trocken wie Kupfer. Der geringe Bleizusatz macht das Kupfer geeigneter zum Walzen, ebenso verbessert ein Gehalt von $^1/_2$ bis höchstens 2 Proc. Blei die Kupfer-, Zink- und Zinnlegirungen; er macht dieselben dehnbarer, nimmt den spröden Legirungen viel von ihrer Brüchigkeit. So ist z. B. die Legirung aus 67 Thln. Kupfer, 33 Thln. Zink, $^1/_2$ Thl. Zinn und $^1/_2$ Thl. Blei sehr geeignet zur Draht- und Blechfabrication.

Eine Legirung aus 74 Thln. Kupfer, 10 Thln. Zinn, 1 Thl. Zink, 15 Thln. Blei sieht aus wie gewöhnliche Maschinenbronze (88 Kupfer, 12 Zinn), ist sogar besser als diese viel theurere Legirung zu Zapfenlagern, und feilt sich trocken. 74 Thle. Kupfer, 1 Thl. Zinn, 10 Thle. Zink und 15 Thle. Blei geben eine röthere noch hämmerbarere Legirung als die vorhergehende, die gut mit dem Meissel zu bearbeiten ist.

Zum Statuenguss darf der Bleigehalt 3 Proc. nicht erreichen, weil die Masse sonst weniger dünnflüssig ist, daher die Form schlecht ausfüllt, keine schöne Patina annimmt und die Vergoldung sich nicht gut halten soll (Guettier[1]) (s. Art. Bronze Bd. II, 2.)

Um Kupfer von Silber zu befreien, schmilzt man es mit Blei zusammen und kühlt die Gussstücke rasch ab, weil sich sonst ein kupferreiches Blei unten und bleihaltiges Kupfer oben ansammeln würde. Erhitzt man solche Gussstücke allmälig, so wird das Blei flüssig, „saigert ab,“ indem es bei nicht zu grossem Silbergehalt dieses mitnimmt (s. Art. Saigern Bd. VI).

Durch wenig Molybdän wird das Blei weisser, durch mehr eine schwarze spröde Masse.

Mit Natrium schmilzt das Blei bei Anwendung des vierfachen Volumens des letzteren zu einer bläulichweissen, geschmeidigen Metallkugel, die sich nur langsam an der Luft und selbst in Wasser oxydirt. Bei Gegenwart von mehr Natrium erhält man eine spröde Masse, die sich leicht durch Wasser oxydirt.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 279 ff.

Palladium giebt mit Blei eine spröde Legirung.

Mit Platin schmilzt das Blei sehr leicht zusammen; wenn man ein Platinblech bis zum Weissglühen erhitzt und ein Körnchen Blei darauf fallen lässt, so bildet sich sofort diese schmelzbare Legirung, sie tropft durch und hinterlässt ein Loch. Deshalb darf man auch bleioxydhaltige mit organischer Materie gemischte Substanzen nie, aber auch anorganische Bleisalze nur mit grosser Vorsicht in Platingefässen glühen. Fox fand, dass wenn man Platin mit Blei, Zinn, Antimon oder Zink zum Schmelzen erhitzt, das Gemenge plötzlich, oft unter intensiver Feuererscheinung, völlig glühend wird. Bleche von Platin und Blei zusammengerollt und an einem Ende zum Glühen erhitzt, erglühen plötzlich durch die ganze Masse, wobei dieselbe leicht umhergeschleudert wird.

Ueber die Verbindung des Quecksilbers mit Blei und mit anderen Metallen zugleich s. Art. Amalgame (Bd. I, S. 645, 651 u. 653). Jule[1]) will ein Bleiamalgam, nach der Formel Pb_2Hg zusammengesetzt, durch sehr festes Auspressen einer quecksilberreicheren Mischung erhalten haben, und Horsford[2]) hat gezeigt, dass durch heberförmig gebogene Bleistücke auf- und absteigendes Quecksilber bis zu 2,52 Proc. Blei aufnimmt, das Blei aber 3,55 Proc. Quecksilber, wovon in sieben Monaten 2,75 Proc. an der Luft verdunsteten, während der Bleistab sich mit krystallinischem Amalgam überzog. Horsford giebt bei Wiederholung dieser Versuche von Davy[3]) an, dass gegossenes Blei besser als gewalztes das Quecksilber durchlasse, dass sowohl die Höhe des Hebers wie die Breite der Berührungsfläche die Menge des Abflusses des Amalgames bedingten, und dass das specifische Gewicht des Bleies durch Quecksilberaufnahme vermehrt werde.

Silber schmilzt mit dem Blei in allen Verhältnissen leicht zusammen. Levol[4]) hat aber gezeigt, dass, wenn man die Legirung auch rasch in einer Kugelform erstarren lässt, sich nicht allein stets in der Mitte das Silber am merklichsten anhäuft, sondern dass auch unten und oben und an den Seiten der Gehalt differirt, so zwar, dass sich unten eine silberreichere Legirung als an den Seiten und oben die ärmste Legirung bildet. Die Legirung $Ag_{10}Pb$ ist ziemlich weiss, im Bruche grau, reisst beim Hämmern. Ag_6Pb hat die Farbe des Platins, ist feinkörnig im Bruch, läuft an der Luft rasch an. Ag_5Pb ist grauweiss, zieht sich beim Erkalten stark zusammen, läuft beim Erhitzen an der Luft violett an und treibt beim Erhitzen bis nahe zu dem Schmelzpunkt eine blumenkohlähnliche Masse heraus, in der 83,1 Proc. Silber, 2,3 Proc. Blei und 13,5 Proc. Bleioxyd gefunden wurden. Ag_2Pb ist ziemlich hämmerbar und weich, schmilzt bei Kirschrothgluht und verändert sich leicht durch feuchte Luft und Schwefelwasserstoff (s. Art. Abtreiben Bd. I, S. 56). Schmilzt man eine silberarme Bleilegirung und erhält sie längere Zeit bei der Schmelztemperatur, so krystallisirt das Blei und eine silberreichere Legirung bleibt geschmolzen, Pattinson (s. Art. Blei dieses Bandes, S. 36).

Tellurblei, PbTe, kommt in Siebenbürgen und am Altai dem Bleiglanz ähnlich, aber mit mehr Silberglanz vor.

Wismuth schmilzt mit dem Blei zu dunkelgrauen Legirungen

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 333. — [2]) Ebendas. 1852, S, 413. — [3]) Journ. of the Royal instit. T. I. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 730.

zusammen, die geschmeidig sind, so lange das Wismuth das Gewicht des Bleies nicht übersteigt. Nach Muschenbroek besitzt ein Gemisch von 3 Thln. Blei mit 2 Thln. Wismuth eine zehnmal so grosse Zähigkeit als reines Blei. 1 Atomgewicht Blei mit 3 Atomgewichten Wismuth zusammengeschmolzen, dehnt sich, nach Rudberg, im Erstarrungsmoment so stark aus, dass eine eingesenkte Thermometerkugel leicht zertrümmert wird. Die Wismuth-Bleilegirungen scheiden je nach den ungleichen Verhältnissen, in denen die Metalle gemischt sind, bei verschiedenen Temperaturgraden krystallinische Verbindungen aus, während dessen bleibt die Temperatur stationär, endlich erstarrt der noch flüssige Theil bei 129° C. Nach Thomson hat die Legirung $PbBi_2$ (1 Gewichtstheil Blei auf 1 Thl. Wismuth) ein specif. Gewicht von 10,831 und schmilzt bei 134,3° C., die Legirung $PbBi_4$ (1 Gewichtstheil Blei auf 4 Thle. Wismuth) ein specif. Gewicht von 10,509 und schmilzt bei 128,2° C. Da die Rechnung nur die specif. Gewichte zu 10,380 und 10,528 ergiebt, so findet bei der Vereinigung dieser Metalle Zusammenziehung statt. Nach Person schmilzt die Legirung $PbBi_3$ (1 Gewichtstheil Blei auf 3 Thle. Wismuth) bei 122,4° C. (s. unten diese Legirungen gleichzeitig mit anderen Metallen.

Wolfram schmilzt mit seinem vierfachen Gewicht Blei zu einer porösen, schmutzig bräunlichen, wenig glänzenden etwas geschmeidigen, aber sich bald schuppig theilenden Masse.

Mit Zink verbindet sich das Blei nicht. Schmilzt man z. B. 70 Thle. Zink und 30 Thle. Blei zusammen, rührt gut um, giesst einen Barren von 20 Pfund Schwere, selbst in eiserne, rasch erkaltende Formen, so ist die Trennung beider Metalle oft so energisch und völlig, dass das obenaufliegende Zink sich von dem unten angesammelten Blei nach dem Erkalten trennt. Selbst wenn man in irgend welchem anderen Verhältniss beide Metalle zusammenschmilzt und zu dünnen Platten auszugiessen versucht, findet man stets die Oberfläche des Gussstücks härter, die untere weich. Es behält jedoch das Blei einen geringen, es etwas härter machenden Zinkgehalt und das Zink einen Bleigehalt. Beide pflegen bei nicht sehr rascher Erkaltung kaum 1 Proc. zu übersteigen. Es ist offenbar ein Irrthum, wenn man angiebt, mit Zink lasse sich eine dehnbare, politurfähige Legirung herstellen. Die Legirungen von Zink und Blei mit anderen Metallen s. u.

Zinn lässt sich mit Blei leicht in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Das Zinn theilt dem Blei mehr Festigkeit mit, ohne bis zu einer bestimmten Gränze seine eigenen Eigenschaften wesentlich einzubüssen; durch das Abfärben auf Papier und die Art, wie die Legirung sich schneidet, kann man annähernd ihren Bleigehalt beurtheilen. Im geschmolzenen Zustande sind die Legirungen minder flüssig als jedes der Metalle, sie sinken beim Erkalten ebenfalls weniger ein und haben weichere Oberflächen. Bei 85 Thln. Zinn gegen 15 Thle. Blei färbt die Legirung auf Papier nicht mehr ab, bei 9 Thln. Zinn auf 1 Thl. Blei hört man noch das dem Zinn eigenthümliche Knirschen beim Biegen. Die Zinngiesser verarbeiten selten reines Zinn, es enthält meistens Blei, etwa $^1/_4$ bis $^1/_6$, zu Spielsachen wird sogar meist eine Legirung aus gleichen Theilen verarbeitet. Die Legirung der beiden Metalle hat vor dem reinen Zinn den Vorzug, dass sie härter, dehnbarer und wohlfeiler ist als reines Zinn; schwache Säuren entziehen dieser Legirung nur Zinn, wenn auf 2 Thle. dieses Metalls höchstens 1 Theil

Blei kommt. In den meisten Ländern ist der Gehalt der zu den Zinngeräthen zu verwendenden Zinn-Bleilegirung gesetzlich vorgeschrieben; zu Tellern u. dergl. Geräthen muss reines oder englisches Zinn genommen werden, zu anderen Geräthen werden Legirungen genommen, welche auf 1 Thl. Blei 4 bis 6 Thle. Zinn enthalten. Der Gehalt der Legirung wird nach verschiedener Weise bezeichnet, so z. B. als 5pfündig (oder zu IV), wenn auf 4 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei* kam. Oft ist es vorgeschrieben, ähnlich wie bei Silberlegirungen die Zinnwaaren mit gewissem Stempel zu versehen, dass der Käufer gleich sehen kann, ob er reines Zinn oder eine Legirung hat, und welche Zusammensetzung die letztere hat.

Wichtig sind die Legirungen von Zinn mit Blei als Lothe; 2 Thle. Zinn und 1 Thl. Blei giebt das schwache Schnellloth (bei 170° C. schmelzbar), 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei, das gewöhnliche Schnell- oder Weichloth (Schmelzpunkt 184° bis 190° C.) 1 Thl. Zinn und 2 Thle. Blei, das schwerer schmelzbare starke Schnellloth (schmilzt bei 228° C.) der Klempner oder Flaschner. Das leicht schmelzbare sogenannte Sickerloth oder Sicherloth wird durch Zusammenschmelzen von 63 Thln. Zinn und 37 Thln. Blei erhalten, ursprünglich durch langsames Abkühlen einer geschmolzenen Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei, Ausgiessen des flüssigen Antheils, nachdem ein bleireicherer Theil schon erstarrt ist; der flüssige Antheil hat die angegebene Zusammensetzung (vergl. Löthen).

19 Thle. Blei und 29 Thle. Zinn liefern das Material zu den sogenannten Fahluner Brillanten, welche man darstellt, indem man an einem Ende zugeschmolzene und in Brillantform geschliffene Röhren in das möglichst abgekühlte noch flüssige Metall taucht, dessen Oberfläche man unmittelbar vorher durch Abstreichen mit einem Kartenblatt vom Oxyd gereinigt hat. Es haftet dann an dem kalten Glase eine dünne Schicht der Legirung mit sehr glänzender, dem Glase zugewandter Oberfläche. Die Rückseite ist rauh. Durch Hintergiessen mit Gyps giebt man den dünnen Blättern Festigkeit. Die glänzende Oberfläche hält sich gut an der Luft, sie kann jedoch nicht mit dem Finger berührt werden ohne alsbald allen Glanz zu verlieren.

Bei der grossen Verschiedenheit im specifischen Gewicht von Blei und Zinn hat man geglaubt den Gehalt an beiden Metallen unmittelbar durch Rechnung aus dem specifischen Gewicht ermitteln zu können. Es geht dies aber nicht an, weil Zinn und Blei bei ihrer Verbindung meistens ein grösseres Volumen annehmen, daher ein geringeres specifisches Gewicht zeigen als dem arithmetischen Mittel entspricht. Die geringste Ausdehnung findet statt bei dem Zusammenschmelzen von 2 At. (116 Thle.) Zinn mit 1 At. (104 Thle.) Blei, die grösseste aber wenn 1 At. Zinn mit 3 bis 4 At. Blei legirt wird. Werden zwei Raumtheile Zinn (14,6 Grm.) mit ein Raumtheil (11,5 Grm.) Blei zusammengeschmolzen, so findet weder Ausdehnung noch Zusammenziehung statt, das specifische Gewicht dieser Legirung ist 8,6375 gleich dem berechneten arithmetischen Mittel.

Nach Kupffer sind Folgendes die specifischen Gewichte der gewöhnlichsten Legirungsverhältnisse beider Metalle.

1 Thl. Zinn	+ 1 Thl. Blei	= 8,8640	specif. Gew.	189° C. Schmelz-
2 „ „	+ 3 „ „	= 9,2653	„	211° „ punkt nach
1 „ „	+ 2 „ „	= 9,5535	„	228° „ Parkes.

* Handwörterbuch der Chemie. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 2.

2 Thl. Zinn	+	5 Thl. Blei	=	9,7701	specif. Gew.	244° C.
1 „ „	+	3 „ „	=	9,9387	„	250° „
2 „ „	+	7 „ „	=	10,0734	„	254° „
1 „ „	+	4 „ „	=	10,1832	„	259° „
3 „ „	+	2 „ „	=	8,4973	„	169° „
2 „ „	+	1 „ „	=	8,2669	„	171° „
5 „ „	+	2 „ „	=	8,1094	„	175° „
3 „ „	+	1 „ „	=	7,9942	„	180° „

Nach Thomson[1]) sind folgendes die Schmelzpunkte und specifischen Gewichte von Zinn- und Bleilegirungen:

Aequiv.-Verhältniss	In 100 Thln.	Specif. Gewicht gefunden	Specif. Gewicht berechnet	Schmelzpunkt
Pb + Sn	= 64,1 : 35,9	9,288	9,899	182°,2 C.
Pb + 2 Sn	= 46,7 : 53,3	8,688	9,209	182,8
Pb + 3 Sn	= 37,3 : 62,7	8,549	9,002	182,8
Pb + 4 Sn	= 30,9 : 69,1	7,850	8,545	190,0,

es findet mithin bei allen diesen Legirungen Ausdehnung und Verminderung des Schmelzpunktes statt.

J. Pohl[2]) giebt das specifische Gewicht einer Legirung Sn_3Pb_4 (= 29,6 : 70,4 Gewichtstheilen) bei 15° C. zu 9,6399 und deren Schmelzpunkt zu 236° C. an. Vor dem Festwerden bleibt die Legirung längere Zeit breiartig. — Sn_7Pb_5 (= 43,9 : 56,1 Gewichtstheilen) fand er von 9,2773 specif. Gewicht und 184°,5 C. Schmelzpunkt und 181°,9 C. Erstarrungspunkt. Zugleich führt er an, dass Essig und Kochsalzlösung aus diesen Legirungen selbst bei tagelangem Stehen kein Blei und nur eine Spur Zinn auflösen. Nach Person[3]) schmilzt die Legirung Sn_3Pb (= 62,7 : 37,7 Gewichtstheilen) ebenfalls bei 182°,8 C., nach Rudberg[4]) bei 182°,5 C. Die grösste Härte zeigt die Legirung von 3 Gewichtstheilen Zinn auf 1 Blei.

Die Analyse der Zinnbleilegirungen ist sehr einfach. Man darf dieselben nur zerkleinern und mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze behandeln. Diese Säure oxydirt alles Zinn, welches als Metazinnsäurehydrat ungelöst zurückbleibt, während alles Blei in Lösung geht und durch Auswaschen mit heissem Wasser ausgezogen wird; das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt, vorsichtig fast zur Trockne abgedampft, wieder mit Wasser verdünnt und das schwefelsaure Blei abfiltrirt. Man kann auch nur das Zinn bestimmen, und den Bleigehalt aus dem Verlust berechnen.

Enthält die Legirung Wismuth, so löst man ebenfalls in überschüssiger Salpetersäure, darf jedoch nur mit stark angesäuertem Wasser das Zinnoxyd auswaschen, verfährt dann wie oben beschrieben, setzt aber etwas mehr überschüssige Schwefelsäure hinzu und wäscht das schwefelsaure Blei mit durch Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser aus. Das schwefelsaure Wismuthoxyd fällt man alsdann durch kohlensaures Ammoniak.

Die Legirungen von Zinn, Wismuth und Blei besitzen wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes und der Ausdehnung, die sie beim Erstarren erleiden, ein besonderes Interesse und technische Anwendung.

---

[1]) Verhandl. d. Gew.-Vereins f. Preuss. 1848, S. 45 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 1040. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 323. — [3]) Ebendas. S. 85. — [4]) Ebendas. S. 81.

Als Newton'sches oder Darcet'sches Metallgemisch wird die Legirung von 3 Thln. Zinn, 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei; als Lichtenberg'sches Metall das von 3 Thln. Zinn, 5 Thln. Wismuth und 2 Thln. Blei; als Rose'sches Metall die Verbindung von 1 Thl. Zinn, 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei bezeichnet.

Die letztere Mischung besitzt ein specif. Gewicht von 8,906 bei 10° C., dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis 59° C. im Verhältniss von 1 zu 1,0027 aus, zieht sich bei weiterem Erwärmen wieder zusammen, so dass das Volumen bei 82° C. gleich dem bei 0° ist und bei 95° C. nur 0,9947 beträgt; sie dehnt sich dann beim Schmelzen zwischen 95° und 98° C. um 1,55 Proc. aus, so dass das Volumen bei letzterer Temperatur zu 1,0101 wird (Kopp[1]). Die Legirung $Pb_2Sn_2Bi_3$ (= 32,7 : 18,2 : 49,1) hat, nach Person[2]), den Erstarrungspunkt 96° C.; er hat die latente Schmelzwärme bestimmt, ebenso die Wärme, welche nach der Erstarrung frei wird, bei Legirungen, die nicht erst einem, dann erst einem anderen Theil nach fest werden, also keinen Ausscheidungspunkt im flüssigen Zustande, sondern einen festen Erstarrungspunkt haben, und letztere für $Pb_2Sn_2Bi_3$ (= 49,1 : 18,2 : 32,6 Gewichtstheilen) zu 3,15, für Bi_2PbSn_2 (= 48,7 : 24,1 : 27,2 Gewichtstheilen) zu 2,8 gefunden, die latente Schmelzwärme giebt er zu 4,50 und 5,69 an.

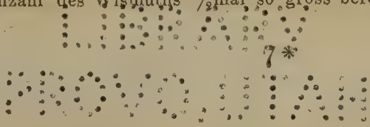
Nach Döbereiner[3]) schmilzt eine Legirung von 46,6 Thln. Wismuth, 16,6 Thln. Zinn 36,6 Thln. Blei (= $Bi_4Sn_3Pb_3$) bei 98°,75 C. eine Legirung von 71 Wismuth und 103,5 Blei (Bi_2Pb_3) bei 163° bis 169° C., eine Legirung von 71 Wismuth und 59 Zinn (Bi_2Sn_3) bei 132° bis 138° C.

Man hat sich früher häufig dieser leichtflüssigen Metallgemische bedient, um Holzschnitte, welche für den Buchdruck vervielfältigt werden sollten, abzuformen, abzuklatschen. Die Abformung geschieht jetzt meistens in Guttapercha und die Vervielfältigung auf galvanischem Wege, wodurch man viel vollkommnere Abdrücke erhält und nicht Gefahr läuft ein Reissen des Holzstockes zu veranlassen. Auch kann man sich dieser Legirungen als leichtflüssiges Loth bedienen, wobei jedoch ihre Sprödigkeit hinderlich bleibt.

Das Newton'sche Metallgemisch zeigt, nach Warrington, einen glatten glänzenden Bruch, wenn man es zerbricht sobald es erstarrt aber noch heiss ist; lässt man es erkalten, so ist der Bruch matt und körnig. Taucht man das heisse erstarrte Metall sogleich in Wasser, zieht es schnell wieder heraus, so kann man es einen Augenblick auf die Hand legen ohne sich zu verbrennen, alsbald aber erhöht sich die Temperatur wieder um 38° C. ungefähr. Der Bruch zeigt sich alsdann körnig.

Auf Zusatz von Quecksilber zu den Legirungen von Blei, Zinn und Wismuth erhält man noch viel leichter schmelzbarere Gemische. Schon $^1/_{16}$ des Gewichts der Legirung an Quecksilber reicht aus, um hohle Glaskugeln, die man in siedendes Wasser stellt, innerlich gut damit zu belegen. Andere schreiben dazu 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Wismuth, 9 Thle. Quecksilber vor. Nach Göbel erhält man ein bei 75° C. völlig flüssiges, bei 60° C. erstarrendes Gemisch, wenn man 17,7 Thle. Zinn, 31 Thle. Blei, 49,7 Thle. Wismuth schmilzt und vor

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 45. — [2]) Jahresber. v. Liebig. u. Kopp 1847, S. 76. — [3]) Döbereiner nahm das Atomgewicht des Wismuths zu 71 an, wonach sich natürlich die Atomzahl des Wismuths $^3/_2$mal so gross berechnet als im Text angegeben.



dem Erstarren 10,13 Thle. Quecksilber einrührt. Nach Döbereiner erniedrigt sich die Temperatur von + 18° auf — 10° C., wenn man 118 Thle. geraspeltes Zinn mit 201 Thln. geraspeltem Blei und 284 Thln. feingepulvertem Wismuth zusammenmischt und mit 1616 Thln. Quecksilber zusammenrührt. Zum Einspritzen anatomischer Präparate wird ein Gemisch aus 7 Thln. Zinn, 4 Thln. Blei, 12 Thln. Wismuth, 20 Thln. Quecksilber empfohlen.

Die Legirungen aus Zinn, Zink und Blei sind meist sehr brauchbar. 76 Thle. Zinn, 12 Thle. Zink, 12 Thle. Blei haben einen feinkörnigen Bruch, stahlähnliche Farbe; 12 Zinn, 12 Zink, 76 Blei sind weicher als Zinn, härter als Blei; 45 Zinn, 10 Zink, 45 Blei haben trockenen hackigen Bruch. Alle drei zeigen, wenn sie nicht übermässig heiss gegossen werden, keine Spur von Einsinken am Gussstück und eignen sich zu Gegenständen, die viel Reibung auszuhalten haben. 45 Thle. Zinn, 45 Thle. Zink, 10 Thle. Blei passen zu kleinen Gegenständen, die etwas hämmerbar sein sollen, z. B. Schmucksachen. 12 Zinn, 76 Zink, 12 Blei, oder 34 Zinn, 33 Zink, 33 Blei, oder 10 Zinn, 45 Zink, 45 Blei dienen zu Guss, sind hart und widerstandsfähig, aber nicht hämmerbar; man wendet sie an zu Statuenguss, der galvanisch überzogen wird, denn die Legirungen selbst oxydiren sich leicht auf der Oberfläche und sind deshalb nicht, wie Guettier meint, zum Letternguss brauchbar, halten hierzu auch nicht gut genug. Slater[1]) empfiehlt als Ersatz für Britanniametall, Pewter u. s. w. 16 Thle. Zinn mit 3 oder 4 Thln. Zink und eben soviel Blei.

Eine Legirung aus 9 Thln. Zinn, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Wismuth und 1 Thl. Antimon führt den Namen Queen's Metall, und eine Legirung aus 48 Thln. Zinn, $32\frac{1}{2}$ Thln. Blei, 9 Thln. Wismuth, $10\frac{1}{2}$ Thln. Antimon wird als Metall zum Formenabklatsch empfohlen.

Parkes[2]) empfiehlt folgenden Metalllegirungen Phosphor allmälig zuzusetzen, sie würden dadurch sehr dünnflüssig, schön weiss und wenig oxydirbar, z. B. 60 Zinn, 20 Blei, 5 Kupfer, 5 Wismuth, 5 Phosphor; oder 25 Zinn, 25 Blei, 5 Antimon, 2 Kupfer, 5 Phosphor; oder 50 Blei, 10 Zinn, 5 Arsen, 2 Kupfer, 3 Phosphor. *V.*

Blende s. Zinkblende.

Blenden werden im Allgemeinen gewisse Schwefelmetalle genannt, welche nicht metallisch glänzen, unter ihnen das Schwefelzink, die Zinkblende, auch ausschliesslich Blende genannt. *K.*

Blick, Blicken, Blicksilber (s. Bd. I, S. 56 u. S. 67).

Blitzröhren, Blitzsinter, Fulgurit, Fulguritquarz, werden die eigenthümlichen röhrenartigen Gebilde genannt, welche entstehen, wenn der Blitz in Sandboden schlägt und dadurch, dass die Sandkörner zusammenfritten den Weg anzeigen, welchen der Blitz ging. Die so entstandenen hohlen Röhren, in ihrer Richtung mehr oder weniger gebogen, auch oft verästelt, sind im Innern wie mit einer Glasur oder Email überzogen, aussen rauh und zackig; ihre Dicke und Länge ist sehr verschieden, bisweilen recht bedeutend, wie eine bei Dresden gefundene von 16 Fuss Länge dies zeigt.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CIL, S. 446. — [2]) Ebendas. Bd. CXVI, S. 78.

Die frühere Annahme, dass die Fulgurite auf nassem Wege durch allmälig in den Sand einsickerndes Wasser entstandene röhrenartige Concretionen seien, ist an und für sich nicht wahrscheinlich, darf überdies als durch bestimmte Beobachtungen über die Entstehung der Blitzröhren widerlegt angesehen werden. *K.*

Blitzsinter s. Blitzröhren.

Blödit nannte John[1]) ein fleisch- bis ziegelrothes, derbes zum Theil zartfasriges, zum Theil dichtes, im Bruche unebenes bis splittriges, schimmerndes bis mattes, durchscheinendes bis undurchsichtiges, im Wasser auflösliches und an der Luft verwitterndes Mineral, welches mit manchem Polyhalit grosse Aehnlichkeit hat und auf diesem bei Ischel in Oberösterreich sich gefunden hatte. Die Zusammensetzung desselben entspricht nahezu der des Astrakanit. Neuerdings hat C. v. Hauer[2]) ein helles orangefarbenes halbdurchsichtiges Salz von demselben Fundorte untersucht, welches dem Blödit entspricht. Die wesentlichen Bestandtheile: Magnesia, Natron, Wasser und Schwefelsäure führen zu der Formel des Gypses, worin anstatt Kalk Natron und Magnesia zu setzen ist. *K.*

Blumen, Blüthen, *Flores*. Mit diesem Namen bezeichneten die älteren Chemiker manche Sublimate, oft überhaupt nur durch Erhitzen erhaltene Producte, von zarter lockerer Beschaffenheit, oft von dendritischem oder blumenkohlähnlichem Ansehen. Diese Substanzen sind ihrer Natur nach sehr verschieden, denn man zählt hierher den sublimirten Schwefel, *flores sulphuris*, flüchtige wie nicht flüchtige Metalloxyde, *flores antimonii* (Antimonoxyd), *fl. zinzi* (Zinkoxyd), *fl. cupri* (Kupferoxyd), *fl. arsenici* (arsenige Säure); Salze, wie *flores salis ammoniaci* (Salmiak), *fl. sal. amm. veneris* und *fl. sal. amm. martiales* (Verbindungen von Salmiak mit Kupferchlorid oder Eisenchlorid); dann organische Säuren: *flores benzoës* (Benzoësäure) und *fl. succini* (Bernsteinsäure) u. a. m. *Fe.*

Blumenblau, Cyanin, Anthokyan, s. Blattblau Seite 9.

Blumenfarbstoffe[3]). Unsere Kenntnisse über die Blumenpigmente sind in hohem Grade unbefriedigend, und es lässt sich das, was wir darüber Positives wissen, in wenigen Sätzen zusammenfassen. Bekannt ist es, dass die Blumenblätter, so lange sie noch in den Blüthenknospen eingeschlossen sind, meist grün sind, und erst durch den Einfluss des Lichtes ihre eigenthümliche Färbung erhalten. Zuweilen aber sind sie ursprünglich weiss, oder es besitzen die Knospen die den Blumen eigenthümliche Färbung. Die blauen und rothen Pigmente sind gewöhnlich in Wasser löslich, die gelben dagegen häufig harzartiger Natur und nur in Alkohol und Aether löslich. Die von Decandolle und Schübler versuchte Aufstellung zweier wesentlich verschiedener Farbereihen, der xanthischen, welche die gelben Nuancen mit den Uebergängen in Roth, und der cyanischen, die die

---

[1]) Chem. Unters. Bd. V, S. 240. — [2]) Kenngott's Uebers. 1856 u. 1857, S. 23.

[3]) Literatur: Schübler, Schweigg. Journ. Bd. XLVI, S. 285. — Decandolle, Schweigg. Journ. Bd. LV, S. 472. — Clamor Marquart, Die Farben der Blüthen, Bonn 1835. — Frémy u. Cloëz, Journ. de pharm. [3.] T. XXV, p. 249; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, 269. — Martens, Instit. 1855, S. 168.

blauen Pigmente mit gewissen Uebergängen in sich begriffe, ist eben so wenig haltbar, wie die Ansicht, dass die xanthische Reihe durch Oxydation, die cyanische durch Desoxydation aus dem Blattgrün hervorgehe.

Die extractiven blauen, violetten oder rothen Farbstoffe, welche auch in den braunen und pomeranzenfarbigen Blumen enthalten sind, nannte Clamor Marquart Anthokyan, den harzartigen gelben Farbstoff Anthoxanthin. Nach den Untersuchungen von Frémy und Cloëz ist in den blauen Blumen das mit dem Anthokyan Marquart's zusammenfallende Cyanin enthalten, welches sich auch in den rothen Blumen durch Säuren gefärbt finde. In den gelben Blumen dagegen seien zwei Farbstoffe, in Wasser unlösliches Xanthin und in Wasser leicht lösliches Xanthein (s. unter Blumengelb). Die Schlussfolgerungen, zu welchen Martens in Folge seiner Untersuchungen über die in den Pflanzen verbreiteten Farbstoffe gelangte, sind folgende: Alle Pflanzen bilden in Zellen, welche in dem unter der Epidermis befindlichen Parenchym liegen, einen blassgelben Saft, der sich unter Sauerstoff- und Lichteinwirkung immer dunkler färbt. Durch Veränderung des darin enthaltenen Farbstoffes während der verschiedenen Phasen der Vegetation kann derselbe allmälig in Roth übergehen. Derselbe färbende Extractivstoff, von Martens auch Xanthein genannt, findet sich in den Pflanzen gewöhnlich neben einem blauen Farbstoff, dem Anthokyan Marquart's und dem Cyanin Frémy's. Nach der Ansicht von Martens ginge letzterer durch die Einwirkung der Alkalien, welche das Xanthein gelb färben, in Grün über. In den Blumen seien die blauen Farbstoffe meist von gelben begleitet, letztere aber herrschen im Allgemeinen vor.

Dass das Blau der Blumen aus Roth durch Alkalizutritt, und das Roth durch Säurebildung aus Blau entstehe, bestätigt die Erfahrung nicht. Dieselbe lehrt vielmehr, dass rothe Blumenblätter durch Alkalien entweder gar nicht, oder grün, aber nicht blau gefärbt werden.

Die Blumenfarbstoffe, über deren elementare Zusammensetzung wir ebenfalls sehr wenig wissen, sind meist sehr vergänglicher Natur, und daher für die Färberei von geringer Bedeutung. Näher studirt ist namentlich der Farbstoff der Blumenblätter von *Carthamus tinctorius* (s. Safflor). Vergl. übrigens Blattblau (Cyanin), Blattgelb, Blumengelb. *G.-B.*

Blumengelb [1]). Ueber die Farbstoffe, welche die gelbe Farbe der Blumenkronenblätter vieler Pflanzen bedingen, sind zwar einzelne Untersuchungen angestellt, aber noch viel mehr unbewiesene Meinungen aufgestellt. Nach den Beobachtungen der Einen zeigen die gelben Farbstoffe der gelben Blumen Verschiedenheiten, nach den Ansichten der Anderen ist in allen gelben und rothen Blumen ein und derselbe gelbe Farbstoff enthalten.

So enthalten die Blumenblätter von *Tropaeolum majus* nach John einen gelben Farbstoff, der sich in Wasser und in Alkali leicht zu einer braungelben Flüssigkeit auflöst, die durch Säuren hochkirsch-

---

[1]) Literatur: Frémy u. Cloëz, Journ. de pharm. [3.] T. XXV, p. 249; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 269; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1854, S. 613. — Clamor Marquart, Die Farben der Blüthen, Bonn 1835.

roth gefärbt, und von verschiedenen Metallsalzen theils mit rother, theils mit gelber Farbe gefällt wird. In den Blüthen von *Narcissus pseudonarcissus* fand Caventou zwei gelbe Farbstoffe; einer derselben lässt sich durch Aether ausziehen, und bleibt nach dem Verdunsten desselben mit anderen Stoffen gemengt als eine gelbe, halbflüssige Masse zurück, die in der Kälte erhärtet und den Geruch der Blumen besitzt. Dieser Farbstoff ist in Wasser und Alkohol unlöslich, aber leicht und mit gelber Farbe löslich in Alkalien und Säuren. Der andere Farbstoff lässt sich durch Alkohol ausziehen. Er wird an der Luft feucht und ist leicht löslich in Wasser. Durch Säuren nimmt er eine blassere, durch Alkalien eine dunklere Färbung an. Durch Bleizucker und Alaun unter Alkalizusatz entstehen schön gelbe Niederschläge. In den Blumenblättern von *Narcissus tacetta* ist nach Robiquet ein gelber krystallisirbarer Farbstoff, der durch Extraction mit Aether in einem Verdrängungsapparat gewonnen werden kann. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden warzenförmigen Krystallgruppen enthalten noch eine Lösung des flüchtigen Oels der Blumen in Aether. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei ein wachsähnliches Fett ungelöst zurückbleibt. Der gereinigte Farbstoff hat eine schön gelbe Farbe, ist geruch- und geschmacklos, und lässt sich ohne Veränderung sublimiren.

Frémy und Cloëz fanden in den gelben Blumen zwei Farbstoffe: das in Wasser unlösliche Xanthin, und das in Wasser leicht lösliche Xanthein. Das Xanthin erhielten sie namentlich aus den Blumen von *Helianthus annuus* durch Behandeln mit siedendem Alkohol, und des beim Erkalten der Flüssigkeit sich Ausscheidenden mit einer kleinen Menge Aetzkali, Zusatz einer Säure und Ausziehen der fetten Säuren mittelst kalten Alkohols. Im Rückstand bleibt das Xanthin als ein gelber, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether löslicher Körper.

Zur Darstellung des Xantheins behandeln sie die Blumenblätter gelber Dahlien mit Alkohol, verdampfen den Auszug zur Trockne, behandeln den Rückstand mit Wasser, dampfen die wässerige Lösung ein, behandeln den Rückstand mit absolutem Alkohol, fällen die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung mit Bleizucker, zersetzen den Niederschlag durch Schwefelsäure, und gewinnen das Xanthein aus der wässerigen Lösung durch Abdampfen, und reinigen es endlich mittelst Alkohol. Das Xanthein ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, es ist amorph, wird durch Alkalien braun gefärbt, und vereinigt sich mit den meisten Metalloxyden zu unlöslichen gelben und braunen Verbindungen.

Nach diesen Untersuchungen ist die Ansicht von Clamor Marquart, wonach alle gelben Blumenblätter einen und denselben Farbstoff, das Anthoxanthin enthielten, nicht mehr haltbar. Dieser Farbstoff wäre, nach Clamor Marquart, nur in Aether löslich, und wenn er sich aus einigen Blumen auch durch Wasser ausziehen lasse, so hänge das von der Art der natürlichen Verbindung ab, in welcher er sich befinde. Die Haupteigenschaften des Anthoxanthins Marquart's wären folgende. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkel-indigblau, die blaue Farbe geht später in purpurroth über, und so wie die Schwefelsäure Wasser anzieht, verschwindet dieselbe. Salzsäure verhält sich ähnlich, nur wirkt sie schwächer; sie färbt das Anthoxanthin erst grün, dann blau, und löst es endlich mit dieser Farbe in

Weingeist auf. Aetzende und kohlensaure Alkalien wirken auf Anthoxanthin wenig ein. Aether, ätherische und fette Oele lösen es in allen Verhältnissen. Die alkoholischen und wässerigen Lösungen werden von weingeistiger Bleizuckerlösung kaum gelb gefällt, von Eisenchlorid werden sie olivengrün gefärbt. Durch concentrirte Schwefelsäure werden diese Lösungen grün.

Das Anthoxanthin entsteht, nach Clamor Marquart, während der Entwickelung der Blumenblätter aus dem Chlorophyll dadurch, dass dieses Wasser oder die Elemente desselben aufnimmt. Es gründet sich diese Annahme namentlich auf seine Beobachtung, dass der aus gewissen gelben Blumenblättern durch Alkohol ausgezogene Farbstoff von concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe gelöst wird, indem er annimmt, dass das Anthoxanthin dabei durch Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff erst in Chlorophyll und dann in Anthokyan übergehe. Letzteres wird sonach aus dem Chlorophyll durch Wasserentziehung entstehen. Vergl. Blattblau. *G.-B.*

Blumenkohl. Die monströs veränderten Blumenstiele von *Brassica oleracea var. botrytis L.*, sind von Trommsdorf untersucht, der die gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile dafür angiebt. Nach Th. Richardson [1]) enthalten 100 Thle. derselben 0,7 Asche, und darin: Kali 34,4; Natron 14,8; Kalk 3,0; Mangnesia 2,4; Schwefelsäure 11,2; Kieselerde 1,9; Phosphorsäure 25,8; Chlornatrium 2,8; phosphorsaures Eisenoxyd 3,7. *Fe.*

Blumenöle. Die wohlriechenden Blumen verdanken ihren Geruch einem Gehalt an ätherischem Oel, welches, wenn seine Menge nicht zu gering ist, unmittelbar durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen wird, wie z. B. Rosenöl; ist der Gehalt an ätherischem Oel aber sehr gering, so wird dieses durch Digestion der frischen Blumenblätter mit reinem geruchlosen fetten Oel ausgezogen; in dieser Weise gewinnt man namentlich im südlichen Frankreich Auflösungen der ätherischen Oele von Veilchen, Jasmin, Hyacinthen, Tuberosen, Reseda u. a. Man übergiesst die frischen Blüthen in einem irdenen Krug mit einer hinreichenden Menge feinen Oliven- oder Behenöl, und lässt das verschlossene Gefäss einige Zeit in der Sonne oder bei gelinder Wärme (höchstens 50° C.) stehen, giesst nach einigen Tagen das Oel auf frische Blumen, und nach mehrtägiger Digestion vielleicht noch auf eine dritte Portion, bis sein Geruch hinreichend stark ist. Oder man tränkt Baumwolle oder Tücher mit reinem fetten Oel und schichtet diese mit den Blumen; oder man steckt die Blumen, z. B. Veilchen, in gereinigtes Schweineschmalz, das auf eingerahmte Glasplatten einige Linien hoch aufgestrichen ist. Die Gewinnung solcher Blumenöle ist im Orient zu Hause; grössere Mengen derselben werden bei Grasse und Cannes im südlichen Frankreich so wie bei Nizza in Piemont gewonnen. *Fe.*

Blumenstaub s. Pollen.

Blumenweiss oder Antholeucin nennt Buchner sen. den von Clamor Marquart dargestellten wenig gefärbten Extractivstoff der gelben und weissen Blumen. Derselbe kann auch in gefärb-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Anhang.

ten Blumen mit Anthoxanthin und Anthokyan vorkommen. Durch Säuren wird er vollkommen entfärbt, durch Alkalien gelb; Bleisalze präcipitiren ihn mit gelber Farbe. Zinnchlorür und Alaunlösung bewirken keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn ebenfalls gelb. Borsäure wirkt wie schwaches Alkali. Dieser Stoff bedingt übrigens keineswegs die gelbe Farbe der Blumen; er scheint vielmehr einfach ungefärbter Zellensaft zu sein. *G.-B.*

Blut[1]). Das Blut der Wirbelthiere ist eine kirschrothe undurchsichtige Flüssigkeit, die mehr oder weniger dickflüssig und klebrig ist. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, der bei verschiedenen Thiergattungen wechselt. Unter dem Mikroskop erkennt man in einer fast farblosen Flüssigkeit schwimmende, sehr zahlreiche rothgefärbte Körperchen (Blutkügelchen oder Blutkörperchen), sowie in geringer Menge andere farblose Körperchen. Wenige Minuten nachdem das Blut dem lebenden Körper entnommen ist, gerinnt es; es verwandelt sich zuerst in eine gallertartige Masse, die sich in der Regel bald in eine klare fast farblose Flüssigkeit (Serum, Blutwasser) und in ein rothgefärbtes, allmälig kleiner und fester werdendes zusammenhängendes Gerinnsel (Blutkuchen) trennt.

Die Gerinnung des Blutes erfolgt durch die Ausscheidung des Fibrins, welche von aussen nach innen zu erfolgt, so dass sich zuerst an der Oberfläche und ringsum die Berührungsfläche des Gefässes eine Haut bildet. Nachdem die ganze Masse gallertartig geworden ist, zieht sich die einschliessende Haut nach und nach gleichmässig zusammen und lässt wasserhelle Tropfen von Serum, dessen Menge fortwährend grösser wird, austreten. Nach Verlauf von 24 bis 48 Stunden vermehrt sich die Menge des Serums nicht mehr, und der Blutkuchen bildet eine ziemlich feste Masse, von der Form des Gefässes in verjüngtem Maassstabe, die sich vom Boden gelöst hat.

Die Zeit bis zur anfangenden Gerinnung ist für das Blut verschiedener Individuen und verschiedener Thierclassen sehr wechselnd, so dass sich dieselbe nicht allgemein angeben lässt; Nasse fand dieselbe für Menschenblut zwischen $1^3/_4$ und 6 Minuten. Die Dauer der Zusammenziehung des Blutkuchens ist ebenso wechselnd; im Allgemeinen zieht sich der Blutkuchen um so rascher zusammen, je grösser die Menge des Fibrins im Verhältniss zu der der Blutkügelchen ist. Das Blut der meisten warmblütigen Thiere gerinnt rascher als das des Menschen; Pferdeblut gerinnt aber noch langsamer als letzteres. Die Gerinnung des Blutes wird beschleunigt durch Bewegung desselben, sowie durch Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas; wahrscheinlich wirkt die Bewegung nur insofern sie die Berührung mit Luft vermehrt. Zusatz von Salzen verzögert dagegen in der Regel die Gerinnung des Blutes oder hebt sie völlig auf. Wir verweisen in dieser Beziehung auf das bei Fibrin (Art. Blutbilder) Angeführte, da die Ausscheidung von Fibrin die einzige Ursache der Gerinnung ist.

---

[1]) Literatur: Berzelius, Lehrbuch 3. Aufl. Bd. IX. — Lehmann, Handbuch der physiol. Chemie 2. Aufl. Bd. II; ferner Fortsetzung von Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. VIII, S. 109. — Nasse, Wagner's Handwörterbuch der Physiol., Art. Blut. Bd. I. — Lecanu, Etudes chimiques sur le sang humain. Paris 1837. — Becquerel u. Rodier, Recherches sur la composition du sang dans l'état de santé, etc. Paris 1844. — C. Schmidt, Charakteristik der epidem. Cholera, 1850.

Lässt man den Blutkuchen sich ruhig bilden, so enthalten die unteren Theile desselben stets die meisten Blutkügelchen, und sind daher intensiver roth gefärbt, während nach oben hin die Färbung abnimmt. Häufig ist die obere Schicht des Blutkuchens frei von Blutkörperchen und daher nicht gefärbt (Speckhaut, Faserhaut); die Entstehung der Speckhaut erfolgt, wenn sich die Blutkügelchen in dem Blut schon gesenkt haben, bevor die Ausscheidung des Fibrins beginnt, und ist daher abhängig von dem Verhältniss der Senkungsschnelligkeit der Blutkörperchen zu der Gerinnungsdauer des Blutes. Man kann daher in solchem Blut, welches für sich ohne Speckhaut gerinnt, eine solche erzeugen, wenn man die Gerinnung des Fibrins verzögert, oder die Senkungsschnelligkeit der Blutkörperchen vermehrt (J. Müller, Nasse, Henle).

Das Senkungsvermögen der Blutkörperchen ist bei dem Blut verschiedener Thiergattungen, ja selbst bei dem verschiedener Individuen wechselnd; es ist im Allgemeinen um so grösser je dichter die Blutkügelchen im Verhältniss zum Serum sind, doch haben ausserdem viele andere Verhältnisse darauf Einfluss. Die Blutkörperchen senken sich rascher, wenn sie sich zu geldrollenförmigen Massen zusammenlegen, als wenn sie einzeln bleiben. Durch Zusatz von Gummi, Eiweiss, Zucker und einigen Salzen zum Blut wird die Senkungsgeschwindigkeit vermehrt, Kochsalz, Salpeter und die meisten neutralen Salze vermindern sie; die Ursache dieser Wirkung der gelösten Stoffe ist nicht bekannt.

Serum.

Blutwasser, Intercellularflüssigkeit, Plasma. Das Serum ist eine weiss-gelblich gefärbte klare, etwas klebrige Flüssigkeit; zuweilen ist dasselbe milchig getrübt, entweder durch Fett, in welchem Falle die Trübung durch Schütteln mit Aether verschwindet, oder durch farblose Blutkügelchen, auch wohl durch feinzertheiltes Fibrin. Das specifische Gewicht des Serums zeigt keine sehr bedeutenden Schwankungen; bei dem Menschenblut ist es im normalen Zustande zwischen 1,027 und 1,029; etwas grösser fand Nasse es beim Schweineblut 1,030, am kleinsten beim Serum vom Hühner- und Gänseblut 1,023. Es reagirt stets schwach alkalisch und enthält, nächst Wasser, als Hauptbestandtheil Blutalbumin, dessen Menge 8 bis 10 Proc. beträgt. Scheidet man das Albumin durch Kochen des vorher mit Essigsäure neutralisirten Serums ab, so bleibt noch eine kleine Menge eines Blutbilders gelöst, welcher, nach Panum, Stas, Moleschott und Anderen, mit dem Caseïn identisch ist, nach Scherer und Lehmann aber nur ein Alkali-Albuminat sein soll.

Ein nie fehlender Bestandtheil des Serums ist Fett, sowie Verbindungen der fetten Säuren (Stearinsäure, Margarinsäure, Oelsäure), mit Basen (Chevreul, Lecanu). Ferner findet sich stets Cholesterin (Denis), sowie andere als Serolin (Boudet) und Cerebrin (Chevreul) bezeichnete Stoffe, welche letztere jedoch noch nicht hinreichend charakterisirt und wahrscheinlich Gemenge von Fetten und phosphorsäurehaltigen Glyceriden sind.

Beim Verdampfen der von dem coagulirten Albumin abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt ein geringer unkrystallinischer Rückstand, welcher neben Salzen verschiedene organische Stoffe enthält, die nur zum Theil genauer bekannt sind, und auch bei verschiedenen Gattungen und Individuen nicht immer sich gleichbleiben. Man nennt dieselben

im Allgemeinen Extractivstoffe; ihre Menge lässt sich im Mittel zu 0,4 Proc. annehmen. In dem normalen Blut hat man nachgewiesen:

Zucker (Glucose oder eine dem Traubenzucker ähnliche, gährungsfähige Zuckerart) findet sich in jedem Blut (Bernard, Schmidt) (ausgenommen vielleicht im Pfortaderblut, das jedenfalls höchstens Spuren davon enthält), dagegen viel im Lebervenenblut (Lehmann).

Harnstoff lässt sich in dem normalen Blut, wenn man grössere Mengen der Untersuchung unterwirft, nachweisen (Simon, Lehmann, Stas, Verdeil und Dollfus); reichlicher findet man denselben im Blut nach Exstirpation der Nieren, oder in Krankheiten, wenn die Secretion der Nieren gestört ist (Cholera, Bright'sche Krankheit).

Harnsäure wollen Strahl und Lieberkühn nach Exstirpation der Nieren im Blut gefunden haben, Garrod im Blut bei gewissen Krankheiten.

Kreatin und Kreatinin haben Verdeil und Marcet, Hippursäure haben Verdeil und Dollfus im Ochsenblut gefunden. Ausserdem haben Letztere das Vorkommen einer stickstofffreien Säure angedeutet, von welcher erwähnt wird, dass sie mit Kupferoxyd ein krystallinisches Salz gebe und beim Erhitzen unter Verbreitung von Caramelgeruch verbrenne.

Gerhard erhielt aus Ochsenblut einen mit dem Hypoxanthin in den Reactionen übereinstimmenden Körper, von dem es jedoch ungewiss ist, inwiefern er Sarkin, Xanthin oder eine Mischung beider ist. Einen ähnlichen Körper fand Virchow im Blut bei Leuchämie.

Gallensäuren sind oft im normalen Blut gefunden worden, doch ist es nicht sicher bestimmt, ob Choloïdinsaure, oder Cholsaure und Choleïnsaure darin vorkommen. In Krankheiten (besonders der Leber) sind häufig ansehnliche Mengen von Gallenstoffen im Blut enthalten, besonders Gallenfarbstoff.

Einen ansehnlichen Theil der im Serum gelösten Stoffe bilden die Salze; ihre Menge kann im Mittel zu 0,9 Proc. angenommen werden. Es finden sich darin Salze von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium mit Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Chlor, aber keine Spur von Eisen (C. Schmidt.) Dieselben Bestandtheile (und ausserdem Eisen) kommen im Blutkuchen vor, jedoch in wesentlich abweichendem Verhältniss.

Während in dem Serum die Menge des Natriums die des Kaliums bedeutend übertrifft, findet das Umgekehrte bei den Blutkügelchen statt. In dem Serum von Menschenblut fand Schmidt auf 100 Thle. Natrium 14 Thle. Kalium, in den Blutkügelchen auf die gleiche Menge Natrium 420 Thle. Kalium. Die Menge des Chlors beträgt in dem Serum, auf gleiche Quantitäten von Phosphorsäure berechnet, viel mehr als in den Blutkügelchen. Schmidt fand z. B. im Serum des Menschenbluts auf 100 Thle. Phosphorsäure 670 Thle. Chlor, in den Blutkügelchen nur 120 Thle.

Blutkuchen.

Der Blutkuchen oder Cruor enthält die Blutkügelchen, von dem ausgeschiedenen Fibrin umhüllt, welches mehr oder weniger Serum imbibirt hat. Je mehr das Fibrin sich zusammengezogen hat, um so weniger Serum enthält es eingeschlossen. Nach Prevost und Dumas beträgt das Gewicht des getrockneten Blutkuchens im Verhält-

niss zu dem Gewicht des Blutes um so mehr je höher die natürliche Wärme des Thieres ist; also in der Reihenfolge: Vögel, Säugethiere, Amphibien, Fische.

Das Fibrin lässt sich, nachdem man die Stücke in Leinwand eingeschlossen hat, durch Zertheilen des Blutkuchens in Wasser und Auswaschen für sich erhalten; die Blutkügelchen aber lösen sich hierbei auf. Wird dagegen frisches Blut geschlagen oder gequirlt, so scheidet sich das Fibrin in einzelnen Fäden aus, die sich an den Stab oder Quirl ansetzen, während die Blutkügelchen in dem Serum vertheilt bleiben.

Die aus dem Blut darzustellende Menge von Fibrin ist bedeutenden Schwankungen unterworfen. Es scheint, dass die Menge des sich ausscheidenden Fibrins nicht unabhängig von der Behandlungsweise des Blutes ist. Marchal[1]) behauptet wenigstens, dass man mehr Fibrin erhalte, wenn das Blut bei 55° bis 60° C. gerinne, als wenn dies in niederer oder höherer Temperatur geschehe, sowie dass der Fibringehalt beim Schütteln[2]) des Blutes vermindert werde.

Die Menge des Fibrins, welche man durch Schlagen aus dem Blut gewinnt, wechselt bei verschiedenen Thierarten, sowie selbst bei dem Blut desselben Individuums, in den verschiedenen Körpertheilen. Aus dem Lebervenenblut erhält man oft gar kein Fibrin (Lehmann)[3]) ebenso aus Milzvenenblut (Funke[4]); aus Pfortaderblut erhält man weniger (nur $^1/_3$ so viel, Fr. Chr. Schmid) Fibrin als aus Jugularvenenblut; während dieses wieder weniger als das Arterienblut (Lecanu, Nasse) liefert.

Der Fibringehalt des Menschenblutes beträgt im Mittel 0,2 Proc., schwankt aber im normalen Zustande zwischen 0,15 und 0,3 Proc. Im Pferdeblut fand Lehmann zwischen 0,2 und 0,67 Proc.

Nasse erhielt folgende Fibrinmengen aus dem Blut: Ochs 0,36, Schaf 0,30, Ziege 0,39, Schwein 0,39, Hund 0,19, Huhn 0,58, Gans 0,34 Proc.

In Krankheiten findet man den Gehalt des Blutes an Fibrin fast immer vermehrt.

Die Blutkügelchen (Blutzellen) erscheinen unter dem Mikroskop als rundliche Scheibchen, von theils kreisrundem, theils elliptischem Querschnitt; bei den Menschen und vielen Säugethieren sind sie biconcav, bei einzelnen Säugethieren, sowie bei den Vögeln, Amphibien und Fischen erscheinen sie elliptisch und biconvex. Sie bestehen aus einer in farbloser Hülle eingeschlossenen Flüssigkeit, und lassen sich daher als einfache Zellen betrachten. Die Blutkügelchen der Säugethiere enthalten (nach den meisten Forschern) keinen eigentlichen Kern, während bei den übrigen Wirbelthieren im Inneren der Zelle ein, doch nur schwierig bemerkbarer, Kern angenommen wird.

Die Grösse der Blutkügelchen ist bei den verschiedenen Thierarten sehr wechselnd; als Grenzwerthe der Durchmesser werden 0,00208 und 0,05623 Millimeter angegeben; die Blutkügelchen des Menschen haben 0,00752 Millimeter Durchmesser.

Andere ungefärbte Kügelchen, die man im Blut der Wirbelthiere, doch in geringerer Menge bemerkt, sind grösser, von mehr kugelähnlicher Gestalt als die gefärbten Blutzellen, enthalten stets einen Kern

[1]) Compt. rend. T. XXIX, p. 212. — [2]) Compt. rend. T. XXX, p. 30.
[3]) Bericht d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig, 1856, S. 98 u. 1856, S. 131.
[4]) Zeitschrift f. rat. Med. N. F. Bd. I, S. 172.

und eine granulirte Hülle. Sie gleichen durchaus den farblosen Kügelchen des Chylus und der Lymphe und werden daher häufig als Lymphkörperchen oder farblose Blutkörperchen bezeichnet.

Die rothen Blutkügelchen lassen sich nicht für sich unverändert gewinnen. Verdünnt man das Blut mit Wasser, so findet durch endosmotische Aufnahme desselben ein Aufschwellen der Blutkügelchen statt, so dass sie zuletzt zerplatzen, wobei ihr Inhalt sich mit dem Serum vermischt. Versetzt man dagegen Blut mit concentrirten Lösungen neutraler Alkalisalze oder Zucker, so ziehen sich die Blutkügelchen zusammen, werden entweder mehr kugelähnlich oder runzlich, auch zackig, und senken sich bei ruhigem Stehen zu Boden (Berzelius, Lecanu). Man kann sie alsdann selbst durch ein Filter von der farblosen Flüssigkeit scheiden und mit derselben Lösung auswaschen. Nach Dumas muss man hierbei fortwährend einen Strom von Luft oder Sauerstoffgas durch die auf dem Filter befindliche Flüssigkeit leiten, weil sonst das Filtrat allmälig gefärbt erscheint. Auf dem Filter bleibt zuletzt eine honigdicke, nach aussen hellrothe, innen mehr dunkelrothe Masse. Es gelingt jedoch nur selten, oder vielleicht nie, die Blutkügelchen auf diese Weise völlig von den Bestandtheilen des Serums zu trennen. Ausserdem erleiden die Blutkügelchen hierbei selbst eine Veränderung, indem durch endosmotische Wirkung ein Theil der Bestandtheile der Blutzelle austritt, während dagegen von der zugesetzten Lösung Bestandtheile aufgenommen werden müssen. Vermischt man in dieser Weise durch Schlagen defibrinirtes Blut mit seinem 6- bis 8fachen Volumen gesättigter Glaubersalzlösung, filtrirt und wäscht den Rückstand wiederholt mit Glaubersalzlösung aus, so kann man durch Auflösen des Filterrückstandes in Wasser die organischen Bestandtheile der Blutzelle getrennt von denen des Serums erhalten (Figuier).

Denis hat kürzlich angegeben[1]), dass es ihm gelungen sei, die Blutkügelchen durch Zusatz von Aether in der Weise zu coaguliren, dass er sie auf dem Filter sammeln und auswaschen konnte.

Die Substanz der Hülle der Zellen ist von dem Blutfibrin verschieden, obwohl früher Denis und Lecanu ihr dieselbe Löslichkeit in Salpeter- und Kochsalzlösung zuschrieben, wie dem Fibrin, was aber Lehmann nicht beobachten konnte. Durch Zusatz von vielen Stoffen zu dem Blut, namentlich von ätzenden Alkalien, Essigsäure, lösen sich die Membranen der Blutkügelchen auf, oder verschwinden wenigstens scheinbar unter den Mikroskop; zuweilen kann man durch Zusatz von Salzlösung sie wieder sichtbar machen. Nach neueren Angaben von Denis wird die Membran der Blutkügelchen von nicht gesättigter Kochsalzlösung nur aufgequellt, ohne dass Lösung erfolgt. Denis bezeichnet sie, wie früher Virchow, als Globulin.

Der flüssige Inhalt der Blutkügelchen besteht hauptsächlich aus Blutfarbstoff oder Hämatin, und einer eiweissartigen Substanz, die Berzelius als Globulin bezeichnete, sowie aus Extractiv und Mineralstoffen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Inhalt der Blutzellen wesentlich nur einen organischen Bestandtheil enthält, der sich erst durch Einwirkung chemisch wirkender Stoffe in Hämatin und einen eiweissartigen Körper zersetzt. Jedenfalls besitzt der lösliche Theil

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 997.

der Blutzelle andere Eigenschaften, als sie dem Hämatin oder dem Hämatokrystallin im isolirten Zustande zukommen.

Dass der Inhalt der Blutzellen Krystalle abscheiden könne, ist schon früher von Nasse, Kölliker u. A. bemerkt worden; die näheren Verhältnisse wurden doch erst von Funke, Kunde und namentlich C. G. Lehmann untersucht. Versetzt man einen Tropfen Blut mit Wasser, Aether, Alkohol oder Chloroform, lässt die Mischung erst auf einer Glasplatte etwas verdunsten und bedeckt sie dann mit einem Deckplättchen, so bilden sich beim Stehen allmälig rothgefärbte Krystalle, von verschiedenartigen Formen. Wir haben die Eigenschaften und Darstellung dieses als Hämatokrystallins bezeichneten eiweissartigen Körpers in dem Artikel Blutbilder ausführlich angegeben.

Die in den Blutkügelchen enthaltene Flüssigkeit gerinnt beim Erwärmen und scheidet ein rothbraunes Coagulum ab, während eine farblose Flüssigkeit entsteht. Die Eigenschaft zu coaguliren, kommt wohl dem Hämatokrystallin auch zu, aber nicht dem für sich dargestellten Hämatin, welches überhaupt nicht in Wasser löslich ist (s. Art. Blutfarbstoff). Die Beziehungen des Hämatokrystallins zu dem ursprünglichen Eiweisskörper der Blutkörperchen sind noch völlig unbekannt.

Ausserdem findet man in den Blutkörperchen Fette (etwa 2,2 Proc. der trockenen Substanz, Lehmann), sowie die als Oleophosphorsäure bezeichnete, chemisch noch nicht genauer charakterisirte Verbindung, welche sich bei der Zersetzung in Phosphorsäure, Oelsäure (oder fette Säuren) und Glycerin spaltet. Auch eine organische, stickstoffhaltige Säure hat man in der von dem coagulirten Eiweisskörper abfiltrirten Lösung angedeutet. Uebrigens hinterblieben hierbei stets unkrystallinische, als Extractivstoffe bezeichnete Körper. Der Gehalt der Blutkörperchen an Extractivstoffen ist im Mittel etwa 0,26 Proc.

Hinsichtlich der Mineralbestandtheile weichen die Blutkörperchen auch wesentlich von dem Serum ab. Schon die Untersuchung der Asche des Blutkuchens (welcher doch noch Serum enthält) zeigt, dass darin viel weniger lösliche Salze als in der Asche des Serums enthalten sind. Wir haben schon oben die wesentlichen Unterschiede in dem Verhältniss der Aschenbestandtheile des Serums und der Blutkügelchen angeführt.

In Betreff des Mengenverhältnisses der Bestandtheile der Blutkügelchen bleibt, so lange man dieselben nicht unverändert isoliren kann, eine gewisse Unsicherheit, und man muss auf indirectem Wege sich Aufschluss zu verschaffen suchen. Nach Denis enthalten die mittelst Aether isolirten Blutzellen (des Menschenbluts?) auf 1 Thl. trockene Substanz 1,80 Thle. Wasser, oder in 100 Thln. feuchter Blutzellen wären 64,3 Thle. Wasser und 35,7 Thle. feste Substanz vorhanden.

Nach Lehmann enthalten 100 Thle. Blutkügelchen (des Menschen) 68,8 Thle. Wasser und 31,2 Thle. feste Stoffe.

C. Schmidt berechnete das specifische Gewicht der Blutkügelchen des Menschen zu 1,0883 und 1,0886, wobei er das specifische Gewicht des defibrinirten Blutes und des Serums bestimmte, und unter gewissen Voraussetzungen den Gehalt des Blutes an Blutkügelchen ermittelte.

Die Menge des Hämatins in den Blutkügelchen lässt sich aus dem Verhältniss des Eisengehalts des Hämatins und der Blutkügelchen (welche sonst keinen eisenhaltigen Körper enthalten) berechnen. Berzelius fand in den trockenen Blutkügelchen des Menschen und Ochsen 0,38 Proc.

Eisen; da das Hämatin, nach Mulder, 6,64 Proc. Eisen enthält, so beträgt der Hämatingehalt der trockenen Blutkügelchen $\frac{100}{6,64} \cdot 0,38 =$ 5,7 Proc. Sehr verschieden hiervon ermittelte C. Schmidt den Gehalt an Hämatin in den mittelst Kochsalzlösung isolirten Blutkügelchen des Kalbsblutes; er berechnet nämlich in der trockenen Substanz, dem gefundenen Eisengehalt entsprechend, 12,4 Proc. Hämatin. Lehmann fand in den Blutkügelchen des Ochsenbluts, im Mittel zweier Versuche 10,6 Proc. Hämatin. In neueren Versuchen fand Schmidt nur 4,7 und 5,9 Proc. Hämatin in den trockenen Blutzellen des Menschen.

Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut.

Das Blut der Arterien ist von dem Venenblut schon durch seine Farbe wesentlich verschieden; ersteres ist scharlachroth bis hell purpurroth, letzteres viel dunkler purpurroth bis schwarzroth gefärbt. Der Unterschied der Färbung ist bei allen Wirbelthieren sehr deutlich, obgleich die Nuance bei verschiedenen Thieren sich nicht gleich bleibt. Das Arterienblut ist ungefähr um 1° C. wärmer als das Venenblut, und etwas leichter; ersteres Blut gerinnt ferner schneller und enthält weniger Blutkügelchen, aber in der Regel mehr Fibrin als das Venenblut. Das Venenblut selbst ist übrigens keineswegs so gleichmässig in den verschiedenen Theilen des Organismus, als das Arterienblut. Das Jugularvenenblut, welches man gewöhnlich zur Vergleichung mit dem Arterienblut wählt, ist reicher an gelösten Stoffen und an Blutkörperchen als das Pfortaderblut. Das Lebervenenblut enthält viel weniger Wasser, und mehr Blutkügelchen als das Pfortaderblut. Letzteres enthält nur selten, und dann wenig Zucker, während ersteres stets zuckerhaltig und zuckerreicher als letzteres ist.

Die Ursache der Farbenverschiedenheit des Arterien- und Venenblutes ist ohne Zweifel der verschiedene Gehalt desselben an Gasen, namentlich an Kohlensäure und Sauerstoffgas. Das dunkle Venenblut wird beim Schütteln mit Luft oder Sauerstoffgas heller und nimmt die Farbe des Arterienblutes an, während letzteres durch Schütteln mit Kohlensäuregas dunkel wie Venenblut wird. Inzwischen haben auch andere Körper, z. B. neutrale Salzlösungen, Einfluss auf die Farbe des Blutes; diese färben es stets heller, ohne jedoch die Farbe des Venenblutes völlig in die des Arterienblutes zu verwandeln. Im Allgemeinen bewirken diejenigen Lösungen, welche ein Zerfallen der Blutkörperchen bewirken, eine dunklere Färbung, während im Gegentheil die Stoffe, welche ein Zusammenziehen oder Faltung der Blutzellen hervorbringen, das Blut heller roth machen.

Gasgehalt des Blutes.

Nachdem ein Gehalt des Blutes an Gasen bald angenommen, bald geläugnet worden war, zeigte Magnus [1]) (1837) zuerst mit Sicherheit, dass das Blut Sauerstoffgas, Kohlensäure und Stickstoffgas absorbirt enthält, welche sich durch Verminderung des Luftdrucks oder Durchleiten eines Gasstroms daraus verdrängen lassen. Die genauesten Versuche über den Gasgehalt des Blutes sind von Lothar Meyer [2]) unter

---

[1]) Poggend. Annal. Bd. XI, S. 583. — [2]) Henle's u. Pfeuffer's Zeitsch. f. rat. Medicin, neue Folge, Bd. VIII, S. 256. — Kopp u. Wills Jahresbericht f. 1857, S. 548.

Bunsens Leitung angestellt worden. Das mit dem 10- bis 20fachen Volum luftfreien Wassers vermischte Blut wurde unter vermindertem Luftdruck ausgekocht, und nach dem Austreiben der freien Gase durch Zusatz von Weinsäure die gebundene Kohlensäure abgeschieden. In 100 Vol. Blut ergaben sich hierbei folgende (auf 0° C. und 760 Millim. Barometer reducirten) Volummengen von Gasen:

Art des Blutes	Freies Gas	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure			Gesammtes Gas
				freie	gebundene	gesammte	
Art. carot. Hund B	—	—	—	—	23,75	—	—
" " " A	20,88	12,43	2,83	5,62	28,61	34,23	49,49
" " " B	—	3,79	2,94	—	—	27,10	33,84
" " " B	28,24	18,42	4,55	5,28	20,97	26,25	49,21
" " " A	25,50	14,29	5,04	6,17	28,58	34,75	54,08
Mit Luft geschütteltes defibrinirtes Kalbsblut	17,04	11,55	4,40	1,09	18,12	19,21	35,16

A war ein älterer Hund, B etwa 3/4 Jahre alt und kaum ausgewachsen.

Magnus erhielt durch länger fortgesetztes Einleiten eines Stroms von Wasserstoffgas weit beträchtlichere Mengen von Kohlensäure ausgetrieben; aus 100 Volumen Menschenblut nämlich im Verlauf von 6 Stunden 24,8 — 21,4 — 35,2 Vol. Kohlensäure, und nach Verlauf von 24 Stunden 37,3 — 39,9 — 54 Vol. Kohlensäure. Liebig vermuthet, dass nach 24 Stunden durch Bildung von Milchsäure oder überhaupt durch anfangende Zersetzung des Blutes ein Theil der Kohlensäure aus dem einfach-kohlensauren Natron des Blutes ausgetrieben werde.

Meyer untersuchte auch das Absorptionsvermögen des von Gasen befreiten Blutes und fand dasselbe für Sauerstoffgas bedeutend grösser als das des Wassers; dasselbe nimmt mit dem Druck zu, aber in geringerem Verhältniss, als es dem Dalton'schen Gesetz nach der Fall sein würde, und Meyer nimmt hiernach an, dass die Gesammtmenge des absorbirten Sauerstoffgases aus zwei Theilen zusammengesetzt sei, einem vom Druck unabhängigen, dessen Aufnahme durch chemische Wirkung von Blutbestandtheilen veranlasst sei, und einem anderen Theil, der dem Dalton'schen Gesetz folge und wie Sauerstoff in reinem Wasser absorbirt sei. Die von der Volumeinheit Blut absorbirte Menge von Sauerstoffgas bei einer bestimmten Temperatur lässt sich hiernach durch die Gleichung:

$$A = k + \alpha P$$

ausdrücken, worin A das Volumen des absorbirten Sauerstoffgases, k eine vom Druck unabhängige Constante, α den Absorptionscoëfficienten und P den Druck (in Atmosphären) bezeichne. Meyer fand bei 18° C. im Maximum $\alpha = 0,04$, $k = 0,17$ (für frisches defibrinirtes Kalbsblut, in anderen Versuchen nur 0,09). Da k viel grösser ist als α, so ist die Aufnahme von Sauerstoff vom Blut im Wesentlichen unabhängig von dem Druck des freien Gases, also auch davon, ob dem mit

dem Blut in Berührung stehenden Sauerstoffgas andere Gase beigemengt sind. Dagegen wechselt die Menge des aufgenommenen Sauerstoffgases mit dem Gehalte des Blutes an Wasser. Die Verbindung, welche sonach der Sauerstoff mit Blutbestandtheilen eingeht, ist übrigens sehr lose, da sie bei aufgehobenem Druck zerfällt, und im leeren Raume der ganze Sauerstoffgehalt entweicht. Durch Ansäuern des Blutes geht die lockere Verbindung in eine innige über, insofern dann durch Aufhebung des Drucks der Sauerstoff nicht mehr ausgetrieben wird.

Auch die Menge der von dem Blute aufgenommenen Kohlensäure wechselt mit dem Druck, und man muss annehmen, dass ein Theil derselben unabhängig vom Druck, ein anderer aber dem Drucke proportional absorbirt wird. Die Quantität der letzteren kommt mit der nahe überein, welche reines Wasser absorbiren würde (Meyer fand 1,15 Vol. bei 12⁰ C. für Blut, Bunsen 1,10 für Wasser). Wesentlich verschieden zeigt sich bei der Kohlensäure jedoch, dass aus einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure weit mehr unabhängig vom Druck aufgenommen wird, als sich im arteriellen und auch im venösen Blute findet. Defibrinirtes Kalbsblut, aus welchem durch Säuren 33,8 Volumsprocente Kohlensäure ausgetrieben wurden, nahm bei 12⁰ C. aus einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure ausser der eigentlich absorbirten Menge noch 63,0 Volumsprocente auf.

Der Absorptionscoëfficient für Stickstoff ist sehr gering (0,03 bis 0,04) und liess sich nicht mit Sicherheit ermitteln.

Da das Serum nicht mehr Sauerstoffgas zu absorbiren im Stande ist als reines Wasser, so muss das ansehnliche Absorptionsvermögen des Blutes für dieses Gas durch die Blutkügelchen bedingt sein. Eine chemische Verbindung nach constanten Verhältnissen ist hierbei wohl nicht anzunehmen, sondern wir können die Löslichkeit des Sauerstoffgases in der Flüssigkeit der Blutkörperchen, mit der Fähigkeit der Eisenoxydulsalze Stickstoffoxydgas aufzunehmen, und vielen ähnlichen bekannten Erscheinungen vergleichen (Liebig).

Die Blutkörperchen haben nicht das Vermögen, Sauerstoffgas zu ozonisiren (His), wohl aber vermitteln sie den Uebergang von in Terpentinöl aufgelöstem Ozon auf Guajactinctur, welche sich hierbei blau färbt (Schönbein). Leitet man ozonhaltige Luft in Blut, so färbt dieses sich erst dunkelroth, nach und nach schwarzroth und dunkelbraun, zuletzt aber wird es heller, während ein Coagulum sich absetzt, das ganz weiss erscheint. Es findet hierbei eine Oxydation der albuminartigen Körper statt (His [1]).

Die Löslichkeit des Blutes für Kohlensäure ist wesentlich durch das Serum bedingt, obwohl ohne Zweifel auch die Blutkörperchen einen gewissen Antheil daran haben. Da das Blut der Grasfresser eine ansehnliche Menge von kohlensaurem Natron enthält, so wird dieses in Berührung mit Kohlensäure diese unter Bildung von zweifach-kohlensaurem Natron binden; das Blut der Fleisch- und Körnerfresser enthält dagegen nicht sowohl kohlensaures Natron als phosphorsaures Natron (wenigstens vorwiegend), welchem, wie Liebig zeigte, ebenfalls die Eigenschaft zukommt, Kohlensäure zu binden. Die Lösungen des kohlensauren und des phosphorsauren Natrons geben jedoch die aufgenommene Kohlensäure im luftleeren Raum oder beim Durchleiten von

[1]) Archiv f. pathol. Anatomie, Bd. X, S. 493.

anderen Gasen wieder ab, und verhalten sich in dieser Beziehung ganz wie das kohlensäurehaltige Blut.

Aus den Versuchen von L. Meyer ergiebt sich, dass das arterielle Blut stets nur eine kleine Menge von schwach gebundener Kohlensäure enthält, im Vergleich mit der von Basen gebundenen Kohlensäure, und dass beim Schütteln mit Luft diese Menge noch mehr abnimmt. Die grössere Quantität von Kohlensäure, welche das Blut beim Schütteln mit reiner Kohlensäure aufzunehmen im Stande ist, und welche in dem Versuch mit Kalbsblut beinahe doppelt so gross war als die zur Verwandlung des einfach-kohlensauren Alkalis in zweifachsaures Salz erforderliche Quantität, erklärt sich hinlänglich durch die (in dem Kalbsblut) vorhandenen phosphorsauren Alkalien.

Zusammensetzung des Blutes.

Da das Verhältniss der Bestandtheile des Blutes bedeutenden Schwankungen unterliegt, so lässt sich seine Zusammensetzung nicht im Allgemeinen genau angeben. Inzwischen sind die Differenzen im normalen Zustande des Menschenblutes nicht so bedeutend, als dass man nicht eine mittlere Zusammensetzung anführen könnte, welche ein Bild von dem Verhältniss der Hauptbestandtheile geben kann.

Das Verhältniss zwischen dem Gewicht des Blutkuchens und dem des Serums schwankt in weiten Grenzen; C. Schmidt berechnete nach zwei Analysen in 1000 Thln. normalen Menschenbluts das Verhältniss

	I.	II.
Blutkuchen	396,2	513,0
Serum	603,8	487,0

Nach nahe übereinstimmenden Angaben von Dumas und Prevost, und von Lecanu sollten 1000 Blut im Mittel nur 131 Blutkuchen auf 869 Serum enthalten.

Für die Zusammensetzung des Serums und der Blutkügelchen giebt Lehmann folgendes Mittel:

1000 Grm. Blutkügelchen enthalten:

Wasser	688,0
Fixe Bestandtheile	312,0
nämlich:	
Hämatin	16,75
Globulin und Zellmembran	282,22
Fette	2,31
Extractivstoffe	2,60
Mineralstoffe (ohne Eisen)	8,12
	312,00

1000 Grm. Serum enthalten:

Wasser	902,9
Fixe Bestandtheile	97,1
nämlich:	
Fibrin	4,05
Albumin	78,84
Fette	1,72
Extractivstoffe	3,94
Mineralstoffe	8,55
	97,10

Analyse des Blutes.

Die quantitative Bestimmung der Bestandtheile des Blutes muss sich, da es bis jetzt unmöglich ist, alle näheren Bestandtheile desselben von einander zu trennen, auf folgende Bestimmungen beschränken.

Bestimmung des Wassergehalts. Sie lässt sich leicht durch Eindampfen einer abgewogenen Menge von Blut, und Trocknen des Rückstandes bei 120⁰ bis 130⁰ C. ausführen.

Bestimmung des Fibringehalts. Sie geschieht meist durch Schlagen des Blutes mit einem Glasstabe, wobei das Fibrin sich ziemlich frei von Blutkörperchen an den Glasstab anhängt. Man fängt das aus der Ader fliessende Blut in einem vorher tarirten Gefässe auf, und rührt mit dem in der Tara einbegriffenen Glasstabe so lange, bis der Faserstoff völlig abgeschieden ist, was in der Regel nach 5 bis 10 Minuten erfolgt. Das Blut mit dem ausgeschiedenen Fibrin wird nun gewogen, durch Leinwand geseiht und der Faserstoff, darin eingebunden, längere Zeit in Wasser gelegt, hierauf getrocknet und mit Alkohol und Aether ausgekocht. Nach dem Trocknen bei 120⁰ C. wird sein Gewicht bestimmt (Becquerel und Rodier).

Man kann auch eine abgewogene Blutmenge in der Ruhe gerinnen lassen und den gebildeten möglichst contrahirten Blutkuchen, in feine Leinwand eingebunden, zuerst für sich, später in Wasser kneten, und den Rückstand wie oben behandeln (Scherer).

Bestimmung der beim Erhitzen coagulirenden Theile. Eine abgewogene Menge von Blut wird mit Essigsäure schwach angesäuert, in kochendes Wasser eingetropft, die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter gegossen und das Coagulum auf das Filter gebracht, wo es mit kochendem Wasser ausgewaschen, hierauf in gelinder Wärme, zuletzt bei 120⁰ bis 130⁰ C. getrocknet wird. Der Rückstand kann durch Behandlung mit kochendem Aether von Fett befreit werden. War das Blut vorher nicht von Fibrin befreit, so muss man von dem gefundenen Gewicht das des Fibrins abziehen.

Bestimmung der Extractivstoffe. Das Filtrat von der vorhergehenden Bestimmung wird in einer tarirten Platinschale im Wasserbade eingedampft; der Rückstand bei 120⁰ C. getrocknet und gewogen. Man verbrennt hierauf bei niedriger Temperatur am besten in der Muffel, und wägt die zurückbleibenden Salze. Das Gewicht der Salze wird von dem Gewicht des trockenen Rückstandes abgezogen. Obgleich hierbei, wegen der zugesetzten Essigsäure sowie wegen des Kohlensäuregehalts der Asche kleine Fehler einlaufen, so ist das Resultat doch für die meisten Zwecke solcher Analysen hinlänglich genau.

Bestimmung des Fettgehalts. Eine nicht gewogene Menge von Blut wird bei 100⁰ C. getrocknet, der Rückstand pulverisirt, bei 120⁰ C. getrocknet, und eine abgewogene Menge in einem Kolben mit Aether behandelt; man filtrirt den Aether durch ein kleines Filter in eine tarirte Platinschale und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Aether mehrmals. Die gesammelte Aetherlösung wird vorsichtig eingedunstet und der Rückstand bei 100⁰ C. getrocknet. Da man das Gewicht der festen Bestandtheile des Blutes vorher bestimmt hat, so kann man aus der angewandten Menge von Blutrückstand die Menge des Blutes berechnen, welche dem gefundenen Gehalt an Fett entspricht.

Bestimmung des Gehalts an Mineralbestandtheilen. Eine abgewogene Menge von Blut wird bei 100° C. getrocknet und hierauf vorsichtig über der Lampe eingeäschert. Bei der hohen Temperatur, welche zur völligen Verbrennung nöthig ist, finden hierbei mehrere Fehler statt; es verflüchtigen sich Chloralkalimetalle und ein Theil Phosphorsäure, und durch einen anderen Theil der Phosphorsäure wird Chlor ausgetrieben. Genauere Resultate erhält man, indem man das Blut mit einer genau gewogenen Menge (etwa 1 Proc. seines Gewichts) geglühten kohlensaurem Natron versetzt, es eintrocknet und in der Muffel bei möglichst niederer Temperatur einäschert.

Bestimmung des Serums und seiner Bestandtheile, und des Blutkuchens und seiner Bestandtheile. Durch die vorhergehenden Bestimmungen hat man die wichtigsten Elemente zur Charakterisirung eines Blutes erfahren, dagegen fehlt noch eine Beurtheilung des Verhältnisses zwischen Blutkügelchen und Serum, sowie die Kenntniss des Gehalts des Serums an Eiweiss. Zur Ermittelung dieser Verhältnisse lässt man einen Theil des Blutes in der Ruhe gerinnen. Das frische Blut wird in einem tarirten cylindrischen, nicht zu flachen Glasgefäss mit abgeschliffenem Rande aufgesammelt und in der Ruhe, mit einer Glasplatte bedeckt, stehen gelassen, wobei man, nachdem die Gerinnung erfolgt ist, den Rand des Blutkuchens mit einer Nadel von der Gefässwand ablösen kann. Man bestimmt hierauf durch Wägung die Menge des Blutes. Nachdem der Blutkuchen sich möglichst contrahirt hat, giesst man das Serum ab, und bestimmt in einem Theil desselben den Gehalt an Albumin und den übrigen Bestandtheilen nach dem oben angegebenen Verfahren. Der Blutkuchen wird, sowie die Gefässwand, mit Fliesspapier von anhängendem Serum befreit und in dem Gefäss gewogen. Man erfährt hierdurch die Menge des Serums und des Blutkuchens.

Der Blutkuchen enthält die Blutkügelchen, das Fibrin und eine gewisse Menge des Serums. Man kann darin durch Trocknen bei 120° bis 130° C. den Gehalt an Wasser bestimmen, aber es gelingt nicht, den wahren Gehalt an Blutkörperchen direct zu ermitteln.

Prevost und Dumas suchen den Gehalt an Blutkügelchen annähernd zu bestimmen, indem sie annehmen, dass der Gehalt an Wasser nur vom Serum herrühre, und somit eine dem Wassergehalt entsprechende Menge von Serumbestandtheilen (die man durch Eintrocknen des Serums für sich genau ermitteln kann) und den gefundenen Fibringehalt von dem Gewicht des trockenen Blutkuchens abziehen. Da übrigens die Blutkügelchen auch Wasser enthalten, so wird der Gehalt an trockenen Blutkügelchen hierdurch viel zu gering gefunden werden.

Eine directe Bestimmung der Menge coagulirbarer Bestandtheile der Blutkügelchen ist von Figuier[1]) versucht worden, indem er die Blutkügelchen durch Vermischen des Blutes mit dem zweifachen Volumen concentrirter Glaubersalzlösung filtrirbar machte, und dieselben mit Glaubersalzlösung auf dem Filter auswusch. Durch Auflösen des Rückstandes in Wasser lässt sich die Menge der beim Erhitzen coagulirbaren Bestandtheile der Blutkügelchen ermitteln. Der Ausführung dieser Bestimmung setzen sich viele Hindernisse in den Weg, und wegen Diffusion zwischen den Bestandtheilen der Blutkügel-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XI, p. 503.

chen und der Glaubersalzlösung muss sie, selbst bei Ueberwindung der Schwierigkeiten, ungenaue Resultate geben.

C. Schmidt hat angegeben, dass der Gehalt des Serums an festen Bestandtheilen zu dem der Blutkügelchen stets in einem constanten Verhältnisse stehe; durch die Analyse des Blutkuchens und Serums für sich nämlich, zusammengehalten mit dem Resultat mikrometrischer Messungen, dass der Blutkuchen $^1/_5$ seines Volumens Serum enthalten habe, sowie entsprechend dem, nach der Messung der Volumveränderung beim Eintrocknen der Blutkügelchen berechneten Wassergehalt derselben (68 bis 69 Proc.), kam er zu dem Resultat, dass das Gewicht der feuchten Blutzellen das vierfache Gewicht des (nach Dumas' und Prevost's Methoden bestimmten) trockenen Blutkuchens sei. Unter dieser Voraussetzung lässt sich, indem man die Bestandtheile des Serums und des Blutkuchens nach den oben mitgetheilten Angaben für sich bestimmt, und von dem Gewicht der ermittelten Bestandtheile des Blutkuchens die $^1/_5$ von dem Gewicht (eigentlich Volumen) des feuchten Blutkuchens entsprechende Menge von Bestandtheilen des Serums abzieht, die Zusammensetzung der Blutkügelchen berechnen. Es wird hierbei die Genauigkeit der Angaben von Schmidt, die jedoch keinenfalls bedeutend von der Wahrheit abweichen, vorausgesetzt.

Eine Trennung des Hämatins von dem Globulin ist nicht ausführbar. Bestimmt man jedoch den Eisengehalt des trockenen Blutkuchens, so kann man, unter Voraussetzung, dass der Blutfarbstoff 6,64 Proc. Eisen enthalte, den Gehalt an Blutfarbstoff berechnen. *A. S.*

Blutasche[1]) Die Zusammensetzung des beim Einäschern von Blut hinterbleibenden Rückstandes ist sehr häufig untersucht worden, und in der Regel ergaben die Analysen sehr abweichende Zusammensetzung. Wenn dies auch erweislich in mehreren Fällen in dem unrichtigen analytischen Verfahren begründet war, andererseits in der verschiedenen Methode der Gewinnung der Asche seine Erklärung findet, so hat es sich doch auch gezeigt, dass die Mineralbestandtheile des Blutes verschiedener Thiergattungen in ihrem Verhältniss wechseln. Bei der blossen Einäscherung des Blutes in der Muffel verflüchtigt sich ein grosser Theil des Schwefels, des Phosphors und häufig auch des Chlors, während die metallischen Bestandtheile völlig oder doch zum grössten Theil zurückbleiben. Durch Einäschern unter Zusatz von kohlensaurem Natron, Barythydrat oder kohlensaurem Kalk lässt sich dagegen das Entweichen dieser Bestandtheile (mit Ausnahme von Schwefel) ganz verhindern. (Vergl. Art. Asche organischer Körper, Bd. II, Abth. 1, S. 345.)

Als Bestandtheile der Blutasche hat man gefunden: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxyd (Kupferoxyd, Bleioxyd spurweise), Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor und Spuren von Fluor.

In Betreff der Methoden der Aschenanalyse verweisen wir auf den betreffenden Artikel (Bd. II, Abth. 1, S. 353), und führen nur die

[1]) Literatur: Enderlin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 304. — Henneberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 255 u. Bd. LXVI, S. 112. — Roser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 334. — Verdeil, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 89. — Stölzel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 156; Pharm. Centralbl. 1851, S. 492. — Weber, Pogg. Annal. Bd. LXXXI, S. 99 u. 410; Pharm. Centralbl. 1850, S. 881; Ebendas. Bd. LXXXVI, S. 367.

folgenden Resultate an, welche nach richtigen analytischen Methoden erhalten wurden.

1. Analyse von R. Weber nach Rose's neuerer Methode (mittelst Platinschwamm). 2. und 3. Analysen der durch Einäschern in der Muffel erhaltenen Blutasche von Verdeil. — 4. Analyse der nach Strecker's Methode erhaltenen Asche von Stölzel. — 5., 6., 7., 8., 9., 10. Analysen der in der Muffel erhaltenen Asche von Verdeil.

	Ochsenblut.				Schafblut.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chlornatrium	46,66	59,12	53,71	51,19	57,11	50,62
Natron	31,90	13,00	14,40	12,41	13,33	13,40
Kali	7,00	5,60	8,76	7,62	5,29	7,93
Kalk	0,73	0,85	0,70	1,56	1,00	1,10
Magnesia	0,24	0,47	0,59	1,02	0,30	0,82
Eisenoxyd	7,03	9,00	8,80	10,58	8,70	9,17
Phosphorsäure	4,17	5,06	4,64	5,66	5,21	4,99
Schwefelsäure	1,16	1,25	1,16	5,16	1,65	1,91
Kieselsäure	1,11	—	—	2,81	—	—
Kohlensäure	—	6,57	6,49	1,99	7,09	6,35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Kalbsblut.		Schweinsblut.	
	7.	8.	9.	10.
Chlornatrium	50,19	59,53	41,31	49,51
Natron	10,39	10,40	7,62	5,33
Kali	11,74	9,81	22,21	18,54
Kalk	1,85	1,60	1,20	1,90
Magnesia	1,15	1,19	1,21	0,97
Eisenoxyd	8,16	7,80	9,10	9,50
Phosphorsäure	8,36	6,73	12,29	12,75
Schwefelsäure	1,34	1,21	1,74	1,34
Kieselsäure	—	—	—	—
Kohlensäure	3,77	3,57	0,69	0,36
	100,00	100,00	100,00	100,00

1., 2., 3. und 4., Analysen von Verdeil, 1. nach 18tägiger Fleischnahrung. 2. nach 20tägiger Fütterung mit Brot und Kartoffeln. 3. Mann von 45 Jahren an Verdauungsschwäche leidend. 4. Mädchen von 22 Jahren vollblütig. 5., Analyse von Henneberg.

	Hundeblut.		Menschenblut.		Hühnerblut.
	1.	2.	3.	4.	5.
Chlornatrium	49,85	50,98	61,99	55,63	39,73
Natron	5,78	2,02	2,03	6,27	8,93
Kali	15,16	19,16	12,70	11,24	18,41
Kalk	0,10	0,70	1,68	1,85	1,08
Magnesia	0,67	4,38	0,99	1,26	0,22
Eisenoxyd	12,75	8,65	8,06	8,68	3,89
Schwefelsäure	1,71	1,08	1,70	1,64	1,19
Phosphorsäure	13,96	11,69	9,36	11,10	26,62
Kieselsäure	—	—	—	—	—
Kohlensäure	0,53	0,37	1,43	0,95	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1., 2., 3., 4. Analysen von Enderlin.

	Gänseblut. 1.	Taubenblut. 2.	Froschblut. 3.	Barschblut. 4.
$NaCl$	39,84	28,6	39,3	43,4
$2Fe_2O_3 . 3PO_5$	9,61	9,4	10,5	9,5
$2CaO . PO_5$	9,34	13,2	7,9	9,5
$2MgO . PO_5$	6,04			
$2KO . PO_5$	26,24	20,4	—	36,0
$2NaO . PO_5$	6,18	26,4	—	—
$KO . SO_3$	2,34	1,9	1,7	—
$3NaO . PO_5$	—	—	40,4	—

Diese Analysen zeigen deutlich, dass die Blutasche der Grasfresser reicher an Kohlensäure, dagegen ansehnlich ärmer an Phosphorsäure ist als die Blutasche der fleisch- und körnerfressenden Thiere, dass ferner die Blutasche der Omnivoren hinsichtlich des Gehalts an Phosphorsäure in der Mitte zwischen beiden steht. Der Gehalt der Blutasche an Kochsalz wurde sehr schwankend gefunden. Es ist nicht zu verkennen, dass die Abweichungen zum Theil durch die Methode der Einäscherung verursacht wurden, doch ist auch in den nach der nämlichen Methode dargestellten Blutaschen der Chlorgehalt so wechselnd, dass man Grund hat, eine Verschiedenheit in dem Gehalt des Blutes an Kochsalz, sowohl bei verschiedenen Thiergattungen, als auch bei verschiedenen Individuen, je nach der Nahrung oder anderen Umständen anzunehmen.

Der Gehalt der Ochsenblutasche an Chlornatrium wurde früher von Weber nach Rose's älterer Methode zu 36,16 Proc. bestimmt; nach der neueren Methode von Rose fand Weber in demselben Blute 46,66 Proc. Chlornatrium und 31,90 Proc. Natron. Es scheint aber, dass selbst dieser Kochsalzgehalt noch zu gering ist, da zu den 31,90 Proc. Natron keine entsprechende Menge von Säure gefunden wurde, und man doch unmöglich wasser- und kohlensäurefreies Natron in der Asche des Blutes annehmen kann.

Der Gehalt des Blutes an Aschebestandtheilen beträgt 0,84 bis 1,3 Proc.

Weber hat auch die Asche des Serums getrennt von der Asche des Blutkuchens (desselben Pferdeblutes) analysirt, und Roser die Asche des durch Erhitzen coagulirten und hierauf ausgewaschenen Blutcoagulum untersucht.

	Serum (Weber).	Blutkuchen (Weber).	Coagulirtes Blut (Roser).
Chlornatrium	72,88	17,36	—
Chlorkalium	—	29,87	—
Kali	2,95	22,36	0,84
Natron	12,93	3,55	16,16
Kalk	2,28	2,58	9,63
Magnesia	0,27	0,53	2,52
Eisenoxyd	0,26	10,43	52,81
Phosphorsäure	1,73	10,64	9,01
Schwefelsäure	2,10	0,09	6,58
Kohlensäure	4,40	2,17	—
Kieselsäure	0,20	0,42	2,01
	100,00	100,00	100,00

Das Serum gab hierbei 0,75 Proc. Asche, oder 8,34 Proc. vom festen Rückstand des Serums, der Blutkuchen 2,68 Proc. des bei 100° C. getrockneten Blutkuchens. Das ausgewaschene Blutcoagulum gab 0,43 bis 1,38 Proc. Asche.

In der Blutasche haben verschiedene Chemiker, ausser den vorher erwähnten Hauptbestandtheilen, Spuren anderer Stoffe gefunden.

Millon [1]) hat angegeben, dass, wenn man Menschenblut durch Einleiten von Chlorgas coagulire, die Lösung abfiltrire, eindampfe, glühe und mit Wasser auslauge, so sei in 100 Thln. des unlöslichen Rückstandes 1 bis 5 Thle. Blei, 0,5 bis 2,5 Thle. Kupfer, 10 bis 24 Thle. Mangan enthalten.

Cottereau [2]) fand ausser Mangan auch eine sehr geringe Menge von Kupfer, aber kein Blei im Blute von Menschen.

Malaguti, Durocher und Sarzeaud [3]) wollen Silber im Ochsenblut nachgewiesen (?) haben.

Burin de Buisson [4]) fand im Blut des Menschen weder Blei noch Kupfer, dagegen in 1000 Thln. Blut 1,220 Thle. Eisenoxyd und 0,060 Manganoxyd.

In der Asche des Blutes von *Limulus Cyclops* (Moluckenkrebs) fand Genth [5]) einen sehr ansehnlichen Gehalt an Kupfer; die Asche des weisslich blauen Blutes vom männlichen Individuum betrug 3,33 Proc. des frischen Blutes, und hatte die Zusammensetzung A; die des himmelblauen Blutes des weiblichen Individuum die Zusammensetzung B.

	A.	B.
Chlornatrium	83,507	79,207
Chlorkalium	2,395	4,607
Chlormagnesium	1,840	3,848
Schwefelsaures Kali	1,686	3,264
Schwefelsaurer Kalk	3,470	2,159
Kohlensaurer Kalk	1,448	2,950
Pyrophosphorsaure Magnesia	0,444	1,709
Magnesia	5,128	1,959
Eisenoxyd	0,081	Spur
Kupferoxyd	0,085	0,297
	100,000	100,000

A. S.

Blutbilder [6]) Eiweissartige Stoffe, Albuminartige Stoffe. Proteïnstoffe.

Das Blut der Wirbelthiere scheidet, wenn es dem lebenden Körper entnommen wird, nach kurzer Zeit, besonders schnell beim Um-

[1]) Compt. rend. T. XXVI, p. 41; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 388; Pharm. Centralbl. 1848, S. 232. — [2]) Journ. de chim. et méd. [3.] T. V, p. 179. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII. p. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 421. — [4]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852. S. 702. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 68; Pharm. Centralbl. 1852, S. 124.

[6]) Literatur: Baumhauer, chem. Untersuchungen von Mulder, Frankfurt, Heft III, S. 301; Scheik. Onderz. T. III, p. 272, T. IV, p. 293; Journ. f. prakt. Chem. B. XLIV, S. 506; Pharm. Centralbl. 1849. S. 90. — Berzelius' Lehrbuch Bd. IX. — Bopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 19. — Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 225. — Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVI, p. 159. — Denis, Journ de chim. méd. [3.] T. IV, p. 191. — Dumas u. Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VI, p. 404; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 415. — Fleitmann, Annal. d.

rühren, einen organischen Stoff ab, der in Gestalt farbloser Fäden erhalten wird, und Fibrin genannt wurde. Ein anderer Körper ist in dem Blutserum gelöst enthalten und scheidet sich beim Erhitzen zum Kochen daraus ab — Albumin des Blutes. — In der Milch der Säugethiere findet sich ein diesen ähnlicher Stoff, der sich indessen weder wie das Fibrin nach kurzem Stehen, noch wie das Albumin beim Erhitzen der Milch abscheidet, der aber auf Zusatz von Essigsäure oder anderen verdünnten Säuren, oder auch beim Zusammenbringen der Milch mit einem Stück des Labmagens in dicken Flocken sich niederschlägt. Man nennt diesen Stoff Caseïn oder Käsestoff.

Diese drei Körper, welche auf sehr verschiedene Weise aus den Lösungen abgeschieden werden, besitzen im isolirten Zustande sehr nahe übereinstimmende Eigenschaften; auch in ihrer Zusammensetzung nähern sie sich einander, und viele ihrer Zersetzungsproducte sind, soweit man sie kennt, identisch. Das Vorkommen dieser Stoffe ist aber keineswegs auf Blut und Milch beschränkt, sondern alle thierischen Flüs-

---

Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 121. — Gay-Lussac u. Thénard, Annal. de chim. T. LXXIV, p. 63. — Gobley, Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. IX, p. 1. — Guckelberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 39. — Harting, Nederl. Lancet Sept. 1851. — Schmidt's Jahrbücher Bd. LXXV, S. 148. — Heintz, Lehrbuch der Zoochemie. — Hruschauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 348. — Iljenko, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 264. — Jones, Bence, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 65. — Keller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 24. — Kunde, Zeitschrift für rat. Med. Bd. II, S. 271. — Lehmann, Lehrb. d. physiol. Chem. — Lieberkühn, Pogg. Annal. Bd. LXXXVI, S. 117 u. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 352; Müller's Archiv 1848. S. 290. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 129, Bd. LI, S. 287; Bd. LVII, S. 131, Bd. LXX, S. 311. — Melsens, Bulletin de l'Acad. royal. de Belgique T. XXIV, Nr. 2. Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1851, S. 576 u. 1857, S. 531. — Michaelis, Dissert. de part. const. sang. art. et ven. Berol. 1827. — C. G. Mitscherlich, Pogg. Annal. Bd. XL, S. 106. — Moleschott, Archiv f. phys. Heilkunde v. Vierordt Bd. XI, S. 105; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 237. — Mühlhäuser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC. 171. u. Bd. CI. S. 171. — Müller, J., Pogg. Annal. Bd. XXV, S. 540. — Mulder, Natur en scheik. archief 1836, p. 268, 1838, p. 87, Scheik. Onderz. T. III, p. 439; T. IV, p. 195; T. V, p. 136; Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 296, Bd. XVI, S. 150, Bd. XVII, S. 314, Bd. XIX, S. 190, Bd. XX, S. 340, Bd. XXXI, S. 295, Bd. XLIV, S. 488; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 361; Liebig's Frage von Mulder. — Mulder, chem. Untersuch. v. Mulder Bd. I, II, III. Frankfurt 1847. — Nood, Chem. Gaz. 1847. S. 357. — Norton, Pharm. Centralbl. 1847, S. 466 u. 1848, S. 240; Sillim. American. Journ. T. V, p. 22. — Panum, Archiv f. pathol. Anat. v. Virchow u. Reinhardt Bd. III, S. 251 u. Bd. IV, S. 419. — Schmidt's Jahrbücher Bd. LXXV, S. 274; Journ. f. prakt. Chem Bd. LIX, S. 55 u. Pharm. Centralbl. 1853, S. 257. — Pietrowsky, Wien. Akad. Berichte Bd. XXIV, S. 335. — Proust, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. X, p. 29. — Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 256. — Rüling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 309. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 1. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 95. — Schulze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 283. — Selmi, Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. IX, p. 265. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 126. — Taddei, Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 515. — Van der Pant, Scheik. Onderz. T. V, p. 136; Pharm. Centralbl. 1849, S. 342. — Verdeil, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 317. — Virchow, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 334; Pharm. Centralbl. f. 1854, S. 940. — Völcker, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 118. — Walther, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 315. — Weidenbusch, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 370. — Wurtz, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 217; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 505. — Zimmermann, Heller's Archiv 1846, S. 212.

sigkeiten enthalten ähnliche oder damit identische Stoffe gelöst, welche sich theils freiwillig, theils durch Kochen, theils auf Zusatz von Säuren abscheiden. Auch in den thierischen Organen findet man als wesentliche Bestandtheile, den vorigen im festen Zustande ähnliche Stoffe.

Dass die Pflanzen diesen Thierstoffen ähnliche Bestandtheile enthalten, hatte Beccaria bereits vor 100 Jahren bemerkt, und Fourcroy [1]) zeigte 1789 die häufige Verbreitung von albuminartigen Stoffen im Pflanzenreich ausführlicher, indem er die Aehnlichkeit des in dem Getreide enthaltenen Klebers mit dem Muskelfibrin, die des Albumins der Pflanzensäfte mit dem Blutalbumin hervorhob. Dass in den Hülsefrüchten und den Mandeln ein dem Caseïn ähnlicher Körper vorkommt, hatten Einhof, Proust, Vogel u. A. schon frühe gefunden.

Die allgemeinsten Erfahrungen stellen es ausser Zweifel, dass das Caseïn der Milch in dem Körper der Thiere in Albumin und Fibrin verwandelt wird, sowie dass umgekehrt Albumin und Fibrin die Elemente zur Bildung des Caseïns in dem Organismus sind. Ebenso steht es fest, dass die erwähnten Pflanzenstoffe die Materialien zur Entstehung von Albumin, Fibrin und Caseïn im Thierorganismus abgeben. Auch ausserhalb des Organismus lassen sich derartige Verwandlungen zum Theil bewirken; aus dem Blutfibrin z. B. kann durch verschiedene Einwirkungen ein mit dem Albumin genau übereinstimmender Stoff erhalten werden.

Die Erklärung dieser Verwandlungen ist in sehr verschiedener Weise versucht worden. Die ersten Analysen von Gay-Lussac und Thénard, von Michaelis und von Vogel ergaben, obgleich sie unter sich nicht unbedeutend abweichen, doch übereinstimmend das Resultat, dass in dem Blutfibrin, auf die gleiche Menge von Kohlenstoff berechnet, mehr Stickstoff enthalten ist, als in dem Blutalbumin. Michaelis fand ferner, dass in dem Fibrin weniger Kohlenstoff enthalten ist, als in dem Albumin, während die anderen Chemiker zu dem entgegengesetzten Resultate gelangten.

Später erhielt Mulder hiervon abweichende Resultate, indem er den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt des Blutfibrins, Blutalbumins und Eieralbumins fast genau gleich fand; auch bei dem Caseïn wurde der nämliche Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff gefunden. Dagegen glaubte Mulder einen verschiedenen Gehalt an Schwefel und Phosphor in diesen Stoffen zu finden. Die Resultate Mulders [2]) waren nämlich folgende:

	Eieralbumin	Blutalbumin	Fibrin	Caseïn
Kohlenstoff	53,45	53,45	53,53	53,92
Wasserstoff	7,01	7,09	6,90	7,15
Stickstoff	15,70	15,83	15,72	15,80
Sauerstoff	23,03	22,62	23,16	22,77
Schwefel	0,38	0,68	0,36	0,36
Phosphor	0,43	0,33	0,33	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Mulder schloss aus den angeführten analytischen Resultaten, dass diese Stoffe eine gemeinsame organische Atomgruppe enthielten, verbunden mit verschiedenen Quantitäten von Schwefel und Phosphor.

[1]) Annal. de chim. T. III, p. 252. — [2]) Nat. en scheik. archief 1836, p. 87.

Der Uebergang des einen Körpers in den anderen beruhe also auf einem Austreten oder Aufnahme einer kleinen Menge von Schwefel und Phosphor. Mulder versuchte, den Schwefel und Phosphor diesen Körpern durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge zu entziehen, und glaubte hierdurch einen von Schwefel und Phosphor freien Stoff, die gemeinsame Grundlage dieser verschiedenen Thierstoffe, erhalten zu haben, welche er Proteïn (von πρωτευειν den ersten Platz einnehmen) nannte. Die Zusammensetzung dieses Proteïns fand Mulder:

	aus Eieralbumin	aus Blutfibrin	aus Caseïn
Kohlenstoff	54,26	54,39	54,11
Wasserstoff	6,94	6,95	7,18
Stickstoff	16,02	16,05	15,85
Sauerstoff	22,78	22,61	22,61
	100,00	100,00	100,00

Bei der Annahme, dass die analytischen Resultate Mulder's wirklich genau seien (was sie, wie sich später ergeben hat, nicht sind), bleibt doch seine Theorie durchaus verwerflich. Wenn diese kleinen Mengen von Schwefel und Phosphor wirklich die Ursache der Verschiedenheit von Albumin, Fibrin und Caseïn wären, so müsste das Blutalbumin und Eieralbumin, welche die grösste Aehnlichkeit mit einander haben, auch in dem Gehalt an diesen Elementen zunächst übereinstimmen; nach der Angabe Mulder's enthält jedoch das Eieralbumin nur etwa halb so viel Schwefel als das Blutalbumin. Fibrin und Eieralbumin, welche in den Eigenschaften am meisten von einander abweichen, zeigen in Bezug auf Schwefel- und Phosphorgehalt die grösste Uebereinstimmung; Schwefel und Phosphor können also die Verschiedenheiten dieser Thierstoffe nicht bedingen.

Die Proteïntheorie war daher schon zur Zeit ihrer Aufstellung im Widerspruch mit sich selbst, und doch wurde sie allgemein angenommen, und findet vielleicht selbst jetzt noch Anhänger, nachdem es sich gezeigt hat, dass alle Thatsachen, welche die Grundlage der Theorie bilden, unrichtig sind. Albumin und Fibrin besitzen nach späteren Untersuchungen nicht denselben Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt, sondern das Fibrin enthält mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff als Albumin; der Schwefelgehalt der Thierstoffe wurde von Mulder unrichtig bestimmt (in dem Eieralbumin z. B. ist viermal mehr Schwefel enthalten, als Mulder angab), Phosphor scheint in keinem der erwähnten Stoffe vorzukommen; endlich hat sich gezeigt, dass die vermeintliche schwefelfreie Grundlage, das Proteïn, Schwefel enthält, und zwar ungefähr ebensoviel als die Thierstoffe selbst.

Gerhardt [1]), sowie früher schon in ähnlicher Weise Draper [2]), hat die Ansicht ausgesprochen, die albuminartigen Körper seien in ihrer Zusammensetzung identisch und die geringen Unterschiede, welche die Analysen ergeben haben, hätten ihren Grund in denselben beigemengten Verunreinigungen. Während ferner Draper annimmt, dass Albumin, Fibrin und Caseïn »allotropische Modificationen« eines und desselben Körpers seien, spricht sich Gerhardt dahin aus, dass die Un-

---

[1]) Traité de chim. organ. T. IV, p. 432. [2]) Phil. Magaz. [3.] T. XXXIV, p. 241.

terschiede zwischen Albumin, Fibrin und Caseïn (im coagulirten Zustande?) nur durch die Natur der damit verbundenen Mineralstoffe bedingt seien, und dass sie dieselbe chemische Constitution besitzen.

Wenngleich diese Ansicht für einige der Stoffe, welche man jetzt als von einander verschieden betrachtet, sich später durch sorgfältigere Untersuchungen bewahrheiten mag, so ist doch nicht anzunehmen, dass die constant gefundenen Unterschiede in der Zusammensetzung der Blutbilder nur durch Beimengungen fremder Bestandtheile zu einem allen gemeinsamen Körper bedingt sind. Man kann ferner einige dieser Körper völlig, andere doch nahezu von Mineralbestandtheilen frei darstellen, ohne dass sie deshalb in ihren Eigenschaften identisch erscheinen.

Obgleich die beiden vorher angeführten Theorien die einfachste Erklärung der Verwandlung der Blutbilder in einander abgeben, so stehen sie doch mit unseren gegenwärtigen Erfahrungen im Widerspruch.

Offenbar sind die Blutbilder äusserst complexe Verbindungen, welche mit einander so nahe übereinstimmen, dass man in sämmtlichen eine ähnliche Constitution voraussetzen, sie demselben Typus angehörig betrachten muss. Sie enthalten jedenfalls viele Radicale neben einander, wie die Mannigfaltigkeit der Verwandlungsproducte zeigt, und zwar spricht die Uebereinstimmung derselben für eine Identität der meisten Radicale, während die Unterschiede durch Verschiedenheit einzelner Radicale verursacht sein mögen. Es lässt sich gegenwärtig nicht behaupten, dass die Zersetzungsproducte sämmtlicher Blutbilder bei einer bestimmten Einwirkung identisch seien, da wir nur einen Theil der Producte kennen, welche, sei es durch Oxydation mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein, oder durch Schmelzen mit Kalihydrat, durch Fäulniss oder durch trockene Destillation entstehen, und obgleich die hierbei in grösster Menge auftretenden Producte, welche allein bekannt sind, für alle Blutbilder identisch sind, so ist es fraglich, ob nicht ausserdem für jeden Blutbilder eigenthümliche Producte hierbei entstehen.

Auch die Verwandlung der Blutbilder in einander, innerhalb des Organismus, ist keineswegs mit der Annahme im Widerspruch, dass sie neben gemeinsamen Radicalen auch verschiedenartige enthalten. Wenn das Caseïn der Milch sich im Organismus in Albumin und Fibrin verwandelt, so kann es aus den übrigen Bestandtheilen der Milch (dem Milchzucker oder Fett) die zu dieser Umwandlung nöthigen Radicale aufnehmen, sowie umgekehrt bei der Entstehung von Caseïn aus Albumin, in dem Organismus, diese Radicale wieder in ähnlicher Weise austreten können. Wir kennen ausserhalb des Organismus nur eine einzelne Verwandlung der Blutbilder in einander mit Sicherheit, nämlich die des Blutfibrins in Albumin in Folge von Fäulniss. Hierbei geht aber keineswegs die ganze Menge des Fibrins in Albumin über; fällt man nach stattgefundener Verwandlung das gelöste Albumin aus, so enthält die Lösung noch mehrere andere nicht genauer untersuchte Producte.

Allgemeine Eigenschaften der Blutbilder.

Die meisten Blutbilder kommen in mehreren, gewöhnlich in zwei Modificationen vor, einer löslichen und einer unlöslichen. In der

ersten findet man sie im Thier- und Pflanzenorganismus, in die andere gehen sie entweder freiwillig über, oder durch Kochen mit Wasser, ferner durch Behandlung mit Säuren, Alkalien, Metallsalzen oder anderen Körpern (z. B. Alkohol).

Die lösliche Modification der Blutbilder lässt sich gewöhnlich durch Verdunsten der Lösung bei niedriger Temperatur in fester Form gewinnen, und stellt dann eine durchscheinende, schwach gelblich gefärbte Masse dar, ohne Geruch und Geschmack, die sich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether löst. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure, sowie durch viele Metallsalze (Blei-, Kupfer-, Quecksilberlösungen) gefällt. Der Niederschlag enthält meist nicht mehr die lösliche, sondern die unlösliche Modification.

Im unlöslichen Zustande sind die Blutbilder fast stets unkrystallinische, weisse, meist flockige oder klumpige, geruch- und geschmacklose Stoffe, welche weder von Wasser, noch von Alkohol oder Aether gelöst werden. Verdünntes Kali löst sie in der Wärme sämmtlich auf, und durch Zusatz von Säuren scheiden sie sich mehr oder weniger verändert wieder ab. Concentrirte Essigsäure und gewöhnliche Phosphorsäure lösen sie auf; die saure Lösung wird durch Ferrocyankalium und durch Ferridcyankalium gefällt. In sehr verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich zum Theil oder quellen gallertartig darin auf. Concentrirte Salzsäure löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung blau oder violett. Concentrirte Salpetersäure färbt diese Stoffe beim Erwärmen stark gelb; die gelbe Masse löst sich in Kali mit braunrother Farbe.

Eine Lösung von 1 Thl. Quecksilber in einer Mischung von 1 Thl. Salpetersäurehydrat und $4^1/_2$ Thln. Wasser bewirkt, nach Millon [1]), eine intensiv rothe Färbung der Lösung der Blutbilder, besonders beim Erwärmen bis zum Kochen; $^1/_{100000}$ Albumin giebt sich dadurch in wässeriger Lösung noch zu erkennen. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure nehmen die Blutbilder auf Zusatz von Zuckerlösung eine anfangs rothe, später violettrothe Farbe an (Schultze). Nach dem Kochen mit Kali erhält man auf Zusatz von Kupferlösung eine violett gefärbte Lösung. Dieselbe Reaction erscheint auch wenn zuerst Kupferlösung, hierauf überschüssige Kalilauge zugesetzt wird. Feste Körper betupft man mit Kupfervitriollösung, hierauf mit Kalilauge und spült das überschüssige Kupferoxydhydrat mit Wasser ab, worauf sie violett gefärbt erscheinen (Pietrowsky). Beim Erhitzen schmelzen die Blutbilder erst in hoher Temperatur und zersetzen sich dabei unter Schwärzung, Aufblähen und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs (nach verbranntem Horn).

Sie enthalten zwischen 50 und 54 Proc. Kohlenstoff, etwa 7 Proc. Wasserstoff, 15 bis 17 Proc. Stickstoff, etwa 25 Proc. Sauerstoff und bis 1,8 Proc. Schwefel. Ob einige derselben Phosphor enthalten, kann als zweifelhaft betrachtet werden, jedenfals enthalten die meisten keinen Phosphor als organischen Bestandtheil, dagegen viele eine Beimengung von phosphorsaurem Kalk. Sie enthalten gewöhnlich eine geringe Menge von Mineralbestandtheilen, welche durch Behandlung mit Säu-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 507; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXII, p. 349.

ren nicht, oder nur sehr schwierig, von der organischen Substanz getrennt werden können.

Durch die im Vorhergehenden angeführten Eigenschaften lassen sich die zur Gruppe der Blutbilder gehörigen Stoffe immer leicht erkennen. In dem Folgenden sollen nun die einzelnen Blutbilder näher charakterisirt und zuletzt die Verwandlungen derselben beschrieben werden.

A. In Thieren vorkommende Stoffe.

Unter den im löslichen Zustande im thierischen Organismus vorkommenden Blutbildern kann man drei wesentlich verschiedene Arten unterscheiden. Die eine schlägt sich aus den Flüssigkeiten freiwillig nieder, kurze Zeit nachdem dieselben dem Körper entnommen sind, ohne dass eine Aenderung in der Reaction der Flüssigkeit erfolgt; man nennt diesen Stoff Fibrin. Eine andere Art charakterisirt sich durch ihre Abscheidung aus Flüssigkeiten, wenn diese auf 60° bis 90° C. erhitzt werden; man nennt diesen durch Erwärmen coagulirenden Stoff Albumin. Eine dritte Art scheidet sich auf Zusatz der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) aus thierischen Flüssigkeiten allmälig ab; sie wird Caseïn genannt.

Man war früher der Ansicht, dass die durch diese drei verschiedenen Reactionen characterisirten Körper nur drei verschiedene Stoffe seien, dass es also nur ein Fibrin, ein Albumin und ein Caseïn gebe. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass es mehrere Albuminarten von verschiedener Zusammensetzung und theilweise abweichenden Eigenschaften giebt, so dass wir die Namen Albumin, Fibrin und Caseïn als Bezeichnungen für drei Gattungen von Blutbildern betrachten müssen.

I. Albumin

und verwandte Stoffe.

Das Albumin ist in den thierischen Flüssigkeiten sehr verbreitet; in reichlichster Menge findet es sich im Weissen der Vögeleier (etwa 12 Proc.), im Eigelb, im Blut (etwa 7 Proc.), dem Chylus, der Lymphe, in den Transsudaten, in der Fleischflüssigkeit, dem Gehirn, dem Pancreassaft, der Amniosflüssigkeit, vielleicht selbst in allen thierischen Secreten in geringer Menge.

Ob das Albumin auch in der unlöslichen Modification im thierischen Organismus vorkommt, lässt sich gegenwärtig nicht bestimmen, da wir kein Mittel kennen, diese von anderen unlöslichen Blutbildern sicher zu unterscheiden. In dem Muskelfleisch findet sich ein Stoff, welcher mit dem unlöslichen Albumin in seinen Eigenschaften völlig übereinstimmt.

Ein mit dem Blutalbumin in den Eigenschaften und der Zusammensetzung übereinstimmender Stoff entsteht ferner, wenn Fibrin mit Wasser bei Mittelwärme längere Zeit in verschlossenen Gefässen in Berührung ist; auch durch Digeriren von Fibrin mit der Lösung von Salpeter (oder anderen neutralen Salzen) erhält man eine beim Erwärmen wie Albumin coagulirende Flüssigkeit.

Die Reactionen des Albumins sind, je nach seinem Ursprung, etwas

abweichend, und es ist hiernach fraglich, ob man in den angeführten Flüssigkeiten einen und denselben Körper annehmen kann. Die Unterschiede könnten zwar von der Gegenwart verschiedener Mineralstoffe herrühren, indem wie wir sogleich anführen werden die Gegenwart derselben auf die Reactionen von wesentlichem Einfluss ist. Da jedoch in der Zusammensetzung des coagulirten Albumins verschiedenen Ursprungs sich constante Unterschiede zeigen, so müssen wir eine Verschiedenheit der im Allgemeinen als Albumin bezeichneten Stoffe annehmen.

Das Albumin im löslichen Zustande durch Verdampfen unter 50° C. dargestellt, ist eine schwach gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird. Frei von Mineralbestandtheilen dargestellt, besitzt es eine schwach saure Reaction, während es durch Eindunsten von Eiweiss oder Blutserum als schwach alkalisch reagirende Masse erhalten wird. Man kann das lösliche Albumin im trockenen Zustande auf 100° C. erwärmen, ohne dass es dadurch in den unlöslichen Zustand übergeht.

Beim Erhitzen coagulirt die wässerige Lösung, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas oder Bildung von Schwefelkalium. Die Temperatur, bei welcher dies geschieht, ist von verschiedenen Verhältnissen abhängig, namentlich von der Concentration der Lösung und der Gegenwart von Mineralbestandtheilen. Eine concentrirte Lösung von Eiweiss fängt bei 60° C. an zu gerinnen, und bei 61° C. ist die Coagulation vollendet. Sehr verdünnte Eiweisslösungen trüben sich erst gegen 100° C.; der albuminartige Stoff des Eigelbes coagulirt bei etwa 70° C., der der Krystalllinse bei etwa 92° C.; eine mit Chlornatrium oder anderen neutralen Alkalisalzen und etwas Essigsäure versetzte Lösung coagulirt bei um so niederer Temperatur, je mehr Salz zugesetzt wurde (Panum).

Das Coagulum erscheint, wenn die Lösung schwach alkalisch reagirte, als eine weisse gelatinöse Masse, die beim Erhitzen zum Kochen über der Lampe leicht anbrennt; verdünntere Lösungen werden hierbei nur milchig getrübt, und die beim Kochen der Flüssigkeit sich bildenden Blasen haften fest am Glase. Die mit Essigsäure schwach angesäuerte Albuminlösung scheidet beim Erwärmen grosse Flocken ab, während die Flüssigkeit klar bleibt und sich leicht filtriren lässt. Der Niederschlag enthält die unlösliche Modification des Albumins.

Die Coagulation der Albuminlösungen beim Kochen wird durch Gegenwart einer hinreichenden Menge von Alkali oder organischen Säuren gehindert. Ist weniger Alkali oder Säure vorhanden, so bleibt ein Theil des Albumins gelöst und ein anderer Theil desselben scheidet sich ab. Beim Eindampfen der Lösungen an der Luft bedecken sie sich mit einer Haut. In der Lösung ist die in Wasser unlösliche Modification des Albumins enthalten.

Durch Schwefelsäure und andere stärkere unorganische Säuren (ausgenommen gewöhnliche Phosphorsäure) werden Albuminlösungen gefällt, nicht durch organische Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure u. a.; bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure löst ein bedeutender Ueberschuss den Niederschlag wieder auf. Besonders leicht findet die Fällung durch Salpetersäure statt, welche man daher als Reagens auf lösliches Eiweiss anwendet. Concentrirte Albuminlösungen werden durch einen grösseren Ueberschuss von Essigsäure in

gallertartige Massen verwandelt, welche beim Erwärmen sich lösen (Magendie, Lieberkühn).

Alkalien fällen im Allgemeinen Albuminlösungen nicht; versetzt man jedoch eine Albuminlösung mit viel concentrirter Kalilauge, so gerinnt sie zu einer gallertartigen Masse, welcher durch Wasser nicht alles Alkali entzogen wird (Lieberkühn). Eine Albuminlösung, welche mit Kochsalz gesättigt ist (indem man trockenes Kochsalz in Pulverform hineinlegt), wird dagegen durch concentrirte Kalilauge in grossen Flocken gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser fast unlöslich. Bei Anwendung von verdünnter Kalilauge entsteht auch ein Niederschlag, der jedoch in Wasser sich wieder löst. Umgekehrt giebt alkalische Albuminlösung (z. B. Serum) auf Zusatz von Alkalisalzen einen Niederschlag; von den Alkalisalzen wirken schwefelsaures Natron und Chlornatrium am kräftigsten, schwefelsaures Kali am wenigsten. Auch andere Salze, wie schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium, Alaun u. a. bringen, wenn man sie in fester Form zu alkalischen Albuminlösungen setzt, einen Niederschlag hervor, der organische Substanz enthält (Virchow). Wendet man zur Fällung ungenügende Mengen von Alkalisalzen hierbei an, so entsteht schon beim gelinden Erwärmen (z. B. auf 30° bis 40° C.) ein dicker Niederschlag (Panum). Eine alkalische Albuminlösung, welche beim Kochen nicht gerinnt, scheidet, wenn man sie mit schwefelsaurem Natron, Kochsalz oder Salmiak versetzt, beim Kochen ein flockiges oder klumpiges Coagulum ab (Lehmann).

Durch Alkalihydrate wird das Albumin in die unlösliche Modification verwandelt, um so leichter und vollständiger, je concentrirter das Alkali angewendet wird, oder je höher die Temperatur ist. Eine mit Kalilauge gekochte Lösung von Albumin giebt daher mit verdünnten organischen Säuren einen Niederschlag.

Bringt man zu einer mit Essigsäure angesäuerten Albuminlösung eine Lösung eines neutralen Salzes (z. B. Kochsalz, schwefelsaures Natron, phosphorsaures Natron, essigsaures Natron, Salmiak, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia u. a.), so entsteht ein Niederschlag. Umgekehrt wird eine mit denselben Salzen versetzte neutrale Albuminlösung durch Phosphorsäure, Essigsäure und andere organische Säuren gefällt. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser, Essigsäure und unter Umständen selbst in verdünntem Weingeist löslich. Panum nimmt darin eine eigenthümliche Modification, welche er Acidalbumin nennt, an.

Die Lösung des Albumins wird durch Weingeist gefällt; der aus verdünnten Flüssigkeiten erhaltene Niederschlag löst sich in Wasser wieder auf; starker Weingeist verwandelt jedoch das Albumin in die unlösliche Modification, so dass der damit erhaltene Niederschlag die Löslichkeit in Wasser verloren hat. Aether giebt mit Albuminlösung nur eine unbedeutende oder keine Fällung und der grösste Theil des Albumins bleibt gelöst.

Gerbsäure, Kreosot und Anilin fällen die Albuminlösungen.

Einfach-essigsaures Bleioxyd trübt Albuminlösungen nur schwach; basisches Bleisalz fällt sie reichlich.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit Albuminlösungen einen anfangs verschwindenden bläulichen Niederschlag, der in verdünnten Säuren leicht löslich ist, und auch von überschüssiger Kupferlösung

grösstentheils gelöst wird. Durch langes Auswaschen lässt sich der Niederschlag frei von Schwefelsäure erhalten (Mulder).

Quecksilberchlorid fällt das Albumin vollständig aus seinen Lösungen; der lange ausgewaschene Niederschlag enthält kein Chlor (Marchand, Mulder).

Eisenchlorid giebt mit Albuminlösungen keinen Niederschlag; auf Zusatz von Kali bleibt das Eisenoxyd gelöst. Eisenchlorür giebt aber einen gelblich weissen Niederschlag.

Zweifach-chromsaures Kali und jodsaures Kali nebst Essigsäure fällen Albuminlösung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt Albuminlösung grauweiss; Quecksilbercyanid giebt keinen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weissen Niederschlag, der in Ammoniak sich löst.

Ferrocyankalium fällt die angesäuerte Albuminlösung, der weisse Niederschlag löst sich in Alkalien auf.

Ferridcyankalium giebt ebenso einen gelblichen Niederschlag.

Chlorwasser giebt mit Albuminlösungen einen weissen Niederschlag.

Arsenige Säure fällt Albuminlösungen nicht; coagulirt man durch Erwärmen, so kann man dem Niederschlage durch Wasser alle arsenige Säure entziehen.

Die lösliche Modification des Albumins lässt sich, nach Wurtz, auf folgende Weise rein darstellen.

Eine filtrirte Eiweisslösung wird mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und ein Strom von Kohlensäure eingeleitet. Man erhält hierdurch eine etwas bleihaltige Albuminlösung, die filtrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird. Man kann das fein zertheilte Schwefelblei nicht abfiltriren; erwärmt man jedoch auf 60° C., so dass die Gerinnung anfängt, so reissen die zuerst sich abscheidenden Flocken das Schwefelblei mit nieder und man erhält jetzt durch Filtration eine farblose Lösung, die beim Verdunsten unter 50° C. lösliches Albumin von schwach saurer Reaction hinterlässt.

Das durch Verdunsten von Eiweiss und Blutserum dargestellte lösliche Albumin enthält stets viel Salze (bis 5 oder 6 Proc.) und Fett beigemengt; durch Abwaschen mit etwas Wasser und Aether kann man dieselben theilweise entziehen.

Zur Darstellung von unlöslichem Albumin erhitzt man die mit Essigsäure schwach angesäuerte, filtrirte Albuminlösung zum Kochen und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Man entfernt zuletzt durch Auskochen mit Alkohol und Aether beigemengtes Fett.

Nach Hruschauer verdünnt man Eiweiss mit dem zweifachen Volumen Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure zu; der Niederschlag wird mit Wasser vollständig ausgewaschen, und enthält zuletzt keine Schwefelsäure mehr.

Man erhält hierdurch das coagulirte Albumin als eine weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, von saurer Reaction, die in Alkalien sich löst und die Reaction derselben auf Lackmus aufzuheben im Stande ist. Die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, schlagen das Albumin aus diesen Lösungen nieder.

Getrocknet bildet das unlösliche Albumin weisse oder gelbliche

durchscheinende Stücke, die in Wasser etwas aufquellen und undurchsichtig werden.

Uebergiesst man lösliches, trockenes Albumin mit Essigsäure, oder mit den Lösungen von Weinsäure und Citronsäure, so quillt es auf; durch Waschen mit Wasser kann man die Säure völlig entziehen und der Rückstand ist unlöliches Albumin.

1. Albumin der Eier, Eierweiss. Das durch Eintrocknen von Eiweiss in fester Form dargestellte lösliche Albumin besitzt ein specif. Gewicht von 1,314 (bei einem Gehalt von 5,12 Proc. an Mineralbestandtheilen). Die Zusammensetzung des unlöslichen Eieralbumins wurde nach dem Trocknen bei 120° bis 140° C., wenn man die unverbrennlichen Bestandtheile abrechnet, nahe übereinstimmend gefunden:

	Mulder.	Scherer.	Dumas und Cahours.
Kohlenstoff	53,4	54,3	53,4
Wasserstoff	7,0	7,1	7,1
Stickstoff	15,7	15,9	15,8
Sauerstoff	—	—	—
Schwefel	1,6	—	—

	Rüling.	Wurtz.	Lieberkühn.
Kohlenstoff	53,4	52,9	53,3
Wasserstoff	7,0	7,2	7,1
Stickstoff	—	15,6	15,7
Sauerstoff	—	—	22,0
Schwefel	1,7 bis 1,8	—	1,8

Mulder nimmt ausserdem einen Gehalt von 0,4 Proc. Phosphor in dem Eiweiss an; Wurtz' Analyse bezieht sich auf lösliches, bei 140° C. getrocknetes Albumin; Lieberkühn hatte das Albumin durch Coagulation mit concentrirter Kalilauge, Auswaschen mit Wasser, Lösen in kochendem Weingeist und Fällen mit Essigsäure bereitet. Er fand keinen Phosphor in dem so dargestellten Präparat. Die meisten übrigen Präparate enthielten etwas Phosphor als phosphorsauren Kalk.

Man hat zu verschiedenen Malen versucht, die Zusammensetzung des Albumins durch eine chemische Formel auszudrücken; im Falle diese nur der procentischen Zusammensetzung sich nahe anschliessen soll, kann man viele verschiedene Formeln berechnen; soll sie jedoch wirklich das Atom oder Aequivalent des Albumins ausdrücken, so fehlen noch sichere Anhaltspunkte zur Ermittelung derselben. Wir führen folgende Formeln, nebst der darnach berechneten Zusammensetzung an:

Liebig.		Lieberkühn.		Mulder.	
C_{216}	53,2	C_{72}	53,6	C_{180}	53,0
H_{169}	6,9	H_{56}	6,9	H_{139}	6,8
N_{27}	15,6	N_{9}	15,6	N_{22}	15,1
S_{3}	1,9	S	2,0	S_{2}	1,6
O_{68}	22,4	O_{22}	21,8	O_{60}	23,5
	100,0		100,0		100,0

Das Verhältniss zwischen Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel ist in den beiden ersten Formeln dasselbe, und es finden nur geringe Differen-

zen zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte statt. Die letzte Formel soll nach Mulder's Ansicht eine Verbindung von hypothetischem Proteïn, $C_{36}H_{27}N_4O_{12}$, mit hypothetischem Sulfamid NSH_2 ausdrücken; es ist nämlich:



$$5(C_{36}H_{27}N_4O_{12}) + 2NSH_2 = C_{180}H_{139}N_{22}S_2O_{60}.$$

Liebig's Formel soll nur gewisse Beziehungen zwischen dem Eieralbumin, Blutalbumin und anderen Thierstoffen einfach auszudrücken gestatten. Lieberkühn glaubt dagegen, dass seine Formel wirklich das Atom oder Aequivalent des Eieralbumins darstelle, indem er sich auf die Analyse von Verbindungen desselben mit Metalloxyden stützt.

Verbindungen des Albumins (aus Eiern) mit Metalloxyden oder Albuminate.

Albumin-Baryt, Baryt-Albuminat: $BaO . 2(C_{72}H_{56}N_9SO_{22}) + HO$ (Lieberkühn). Eine Lösung von Albumin-Kali in verdünntem Alkohol giebt mit Barytsalzen einen Niederschlag, der getrocknet ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver bildet.

Albumin-Kali, Kali-Albuminat: $KO . C_{72}H_{56}N_9O_{22}S$ (Lieberkühn). Durch Vermischen einer concentrirten Eiweisslösung mit concentrirter Kalilauge erhält man eine gallertartige Masse, welche man mit kaltem Wasser auszieht, so lange dasselbe noch Kali aufnimmt. Durch kochenden Alkohol löst man den Rückstand auf und fällt durch Aether die reine Verbindung aus. Nach dem Trocknen ist sie in kochendem Alkohol und Wasser nicht mehr löslich.

Das Albumin-Kali wird hierdurch als weisses Pulver erhalten, welches an Wasser kein Kali abgiebt.

Albumin-Kupferoxyd, Kupferoxyd-Albuminat: $CuO . C_{72}H_{56}N_9O_{22}S$ (Lieberkühn). Durch Fällen der Lösung von Albumin-Kali in verdünntem Alkohol mit Kupferlösungen wird ein in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen eine grüne spröde Masse bildet.

Albumin-Silberoxyd, Silberoxyd-Albuminat: $AgO . 2 . (C_{72}H_{56}N_9O_{22}S) + HO$, bildet einen flockigen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich am Licht allmälig färbt.

Albumin-Zinkoxyd, Zinkoxyd-Albuminat: $ZnO . C_{72}H_{56}N_9O_{22}S$, ist gelblich weiss, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Unterschiede des Albumins aus den Eiern verschiedener Vögel. Fremy und Valenciennes[1]) haben gefunden, dass die Eier der hühnerartigen Vögel sämmtlich dieselbe Art von Eiweiss enthalten, während in den Eiern anderer Vögel oft eigenthümliche Modificationen von Albumin enthalten sind, von welchen sie besonders zwei hervorheben, nämlich 1. eine in den Eiern der Schwimmvögel und Wadvögel enthaltene Modification, welche nach dem Verdünnen mit 3 Vol. Wasser beim Erwärmen nicht coagulirt, aber durch Salpetersäure sogleich gefällt wird, und 2. eine in den Eiern der Raubvögel und einiger Sperlingsvögel und Klettervögel enthaltene Modification, welche sich dadurch auszeichnet, dass sie beim Kochen nicht coagulirt und durch Salpetersäure nicht gefällt wird.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 138.

Die Zusammensetzung der beiden letzten Modificationen wurde mit der des Hühnereiweisses übereinstimmend gefunden.

Eigenthümliche Verwandlung des Eiweisses.

Melsens[1]) beobachtete eine eigenthümliche Veränderung des gelösten Eiweisses durch mechanische Einwirkungen. Wird nämlich eine solche Lösung geschüttelt, geschlagen, oder leitet man einen Gasstrom hindurch, so bilden sich Fasern, die sich zu Membranen vereinigen. Melsens nennt dieselben künstliches Zellgewebe. Zu ihrer Bildung ist die Gegenwart von Sauerstoff nicht nothwendig; sie entstehen auch im luftleeren Raum oder in sauerstofffreien Gasarten. Diese Membranen bilden sich auch in mit Chlornatrium versetztem Eiweiss, selbst nachdem dasselbe im Vacuum eingedunstet und hierauf wieder in Wasser gelöst wurde. Das Blutalbumin zeigt dagegen diese Eigenschaft nicht, sowenig wie das Vitellin; obwohl auch dieses beim Schütteln Schaum bildet, so scheidet sich hierbei kein fester unlöslicher Körper aus. Man hat hiernach angenommen, dass diese erwähnte Eigenschaft nicht dem Albumin des Eiweisses zukomme, sondern einem anderen darin enthaltenen Stoff, welcher die zähe Beschaffenheit des Eiweisses bedinge. Das Eiweiss ist nämlich in feine Zellhäute eingeschlossen, welche beim Schlagen oder Schütteln sich zusammenlegen und die Membranen bilden könnten. Nach späteren Angaben[2]) von Melsens wird jedoch selbst das nach dem Verfahren von Wurtz aschenfrei dargestellte Eiweiss durch Bewegung fest; er fand nun, dass auch filtrirte Fleischflüssigkeit beim Einleiten eines Kohlensäurestroms sich trübt, indem Granulationen, aber auch verlängerte Fasern, Zellen und Membranen sich bilden. Diese Fasern sind doch nicht so elastisch und vereinigen sich auch nicht zu so grossen Platten wie bei dem Eiweiss. Nach Harting[3]) ist das sogenannte künstliche Zellgewebe nach Structur und nach chemischen Eigenschaften vom wahren Zellgewebe verschieden.

Es fehlen gegenwärtig noch nähere Versuche, welche festzustellen haben, ob durch fortgesetzte Einwirkung sämmtliches Eiweiss oder überhaupt ein ansehnlicher Theil desselben in die unlösliche Substanz übergeführt werden kann, und ob ferner das sogenannte künstliche Zellgewebe in seiner Zusammensetzung mit dem geronnenen Eiweiss übereinkommt.

Durch Abkühlen in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether wird Eiweiss (rein oder mit Salz gemischt) wohl auch fest, an der Luft aber wieder völlig flüssig (A. Melsens).

2. Albumin des Blutes. Das Blutserum enthält einen albuminartigen Körper gelöst, dessen Reactionen mit denen des Eieralbumins genau übereinstimmen. Nach Hruschauer soll zwar das klare Blutserum mit verdünnter Schwefelsäure auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag geben, doch ist es zweifelhaft, ob dies als constanter Unterschied sich zeigt, da auch im Eiweiss die Fällung durch Schwefelsäure ausbleiben kann.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 170; Journ. f. prakt. Chem., Bd. LIV, S. 383. — [2]) Bulletin de l'Académie royale de Belgique XXIV, Nr. 2; Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1857, S. 531. — [3]) Schmidt's Jahrb. f. d. gesammte Medicin, Bd. LXXV, S. 148.

Dagegen zeigte sich in Beziehung der Zusammensetzung ein constanter Unterschied zwischen Eieralbumin und Blutalbumin. Obgleich bei der Coagulation des Eiweisses durch Kochen etwas Schwefel als Schwefelwasserstoff austritt, was bei dem Blutserum nicht der Fall ist, so enthält das coagulirte Eiweiss doch ansehnlich mehr Schwefel als das Blutalbumin. Bezüglich des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts ergab die Analyse beider keinen bestimmten Unterschied.

	Dumas u. Cahours.		Mulder.	Rüling.	Scherer.
Kohlenstoff	53,3	53,5	53,4	53,1	54,5
Wasserstoff	7,1	7,3	7,1	7,0	7,0
Stickstoff	15,7	15,8	15,6	—	15,7
Sauerstoff	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	1,3	1,3	—

Ausserdem glaubt Mulder 0,3 Proc. Phosphor in dem Blutalbumin annehmen zu können. Rüling fand den Schwefelgehalt desselben in 8 Analysen zwischen 1,28 und 1,39 Proc.

3. Albumin des Eigelbs, Vitellin. Das Eigelb (der Hühnereier) enthält neben Fetten und anderen wenig bekannten Stoffen einen albuminartigen Körper, den Dumas und Cahours zuerst unter dem Namen Vitellin von dem Eiweiss unterschieden.

Es ist schwierig und bis jetzt noch nicht gelungen, diesen Körper in uncoagulirtem Zustande für sich zu erhalten. Nach Gobley rollt man das Gelbe des Hühnereies so lange auf einem trockenen leinenen Tuch hin und her, bis das anhängende Eiweiss entfernt ist, rührt es hierauf mit viel Wasser zusammen und lässt die Flüssigkeit stehen, bis sie sich geklärt hat. Die klare Lösung verhält sich der des Eiweisses sehr ähnlich; sie coagulirt bei 73° bis 77° C. in Flocken, und wird durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, nicht durch organische Säuren oder Phosphorsäure gefällt. Kupfersalze und Bleisalze geben mit ihr keinen Niederschlag; da aber, wie früher angeführt, auch bei dem Eiweiss unter Umständen keine Fällung durch diese Metallsalze erfolgt, so ist es fraglich, ob in diesem Verhalten ein constanter Unterschied zwischen beiden Körpern stattfindet.

Nach Lehmann's Angaben erhält man beim Schütteln von Eigelb mit Wasser und Aether eine wässerige Lösung, die sich wie Albuminlösung verhält, und ein Coagulum, dessen Eigenschaften mit denen des Caseïns übereinstimmen.

In coagulirtem Zustande erhält man das Vitellin leicht durch Kochen des Eigelbs und Ausziehen desselben mit Alkohol und Aether; der Rückstand stimmt in seinen Eigenschaften mit dem coagulirten Eiweiss überein. Nach Baumhauer soll man dasselbe durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Essigsäure in Lösung erhalten, und durch zur Neutralisation ungenügenden Zusatz von Ammoniak fällen, wobei der grösste Theil des beigemengten phosphorsauren Kalks gelöst bleibt.

Die Zusammensetzung des Vitellins wurde wiederholt bestimmt, doch weichen die Resultate verschiedener Forscher nicht unbedeutend von einander ab.

	B. Jones.	Dumas u. Cahours.		Gobley.	Baumhauer.
Kohlenstoff	52,8	51,9	bis 51,3	52,3	52,7
Wasserstoff	7,6	7,1	„ 7,4	7,2	7,1
Stickstoff	13,6	15,0	„ 15,0	15,1	15,5
Sauerstoff	—	—	—	23,2	24,3
Schwefel	—	—	—	1,2	0,4
Phosphor	—	—	—	1,0	0,0
				100,0	100,0

Der von Gobley gefundene Phosphorgehalt rührt wahrscheinlich von einer Beimengung der phosphorhaltigen Glycerinverbindung des Eigelbs her. In den Fischeiern und den Schildkröteneiern sind, nach Fremy und Valenciennes [1]), von dem Vitellin verschiedene Substanzen enthalten, welche sie als Ichthin, Ichtidin, Ichthulin und Emydin bezeichnen.

4. Globulin, Krystallin. Der in den Blutkörperchen vorhandene albuminartige Körper ist, nach Berzelius, mit dem in der Krystalllinse des Auges vorkommenden Körper identisch und vom Eiweiss wesentlich verschieden. Es ist übrigens zu bemerken, dass man den eiweissartigen Körper aus den Blutkörperchen noch nicht frei von Blutfarbstoff darzustellen vermochte, so dass die Identität desselben mit dem Körper aus der Krystalllinse nur nach Reactionen [2]) angenommen wurde, welche sehr zweifelhaft sind. Der albuminartige Körper der Blutkörperchen, wie man ihn nach Lehmann's neuerem Verfahren erhält, ist von dem Krystallin wesentlich verschieden; wir werden denselben als Hämatokrystallin weiter unten beschreiben.

Man stellt den eiweissartigen Körper der Krystalllinse im löslichen Zustande auf folgende Weise dar. Die Krystalllinse wird mit Wasser zerrieben, die Flüssigkeit filtrirt und in gelinder Wärme (unter 50° C.) eingedampft; der trockene Rückstand wird gepulvert und mit Aether, sowie mit verdünntem Weingeist ausgezogen. In Wasser quillt er erst auf und löst sich hierauf grösstentheils zu einer schleimigen Flüssigkeit.

Die Lösung des Globulins fängt, nach Lehmann, beim Erhitzen auf 73° C. zu opalisiren an; bei 83° C. wird sie milchig trübe und bei 93° C. scheidet sich eine globulöse Masse oder ein milchiges Coagulum ab. Bei Zusatz neutraler Salzlösungen gerinnt sie durch Erhitzen in deutlichen Flocken. Versetzt man die Lösung von Globulin mit wenig Essigsäure, so wird sie opalisirend, und schon beim Erhitzen auf 50° C. scheidet sich ein milchiges Coagulum aus; hat man dagegen viel Essigsäure zugesetzt, so coagulirt sie entweder gar nicht, oder doch erst gegen 100° C.

Nach Lehman soll ferner die mit Essigsäure angesäuerte Globulinlösung durch Neutralisiren mit Ammoniak gefällt werden, sowie umgekehrt eine mit Ammoniak versetzte Lösung bei sorgfältiger Neutralisation mit Essigsäure einen Niederschlag giebt. Ferner soll die Lösung des Globulins beim Einleiten von Kohlensäure einen Niederschlag geben, der in reinem Wasser löslich ist.

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 480, 528, 571; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 147. — [2]) Nach Vintschgau (Cimento T. VI, p. 364) stimmen die Reactionen des Globulins genau mit denen des Eiweisses überein, wenn man beide unter gleichen Umständen vergleicht.

Nach neueren Angaben von Valenciennes und Fremy[1]) enthält der Krystallkörper des Auges der Säugethiere unlösliche Fasern, die gegen das Centrum hin durch eine eigenthümliche eiweissartige Substanz (Albumin α.), in den äusseren Theilen aber durch eine andere Substanz, Metalbumin, verbunden seien. Ersteres coagulire bei etwa 65° C., werde aber durch längere Einwirkung von Alkohol nicht undurchsichtig; das Metalbumin coagulire dagegen selbst beim Kochen nicht. In dem Krystallkörper der Fische sei aussenhin gleichfalls Metalbumin enthalten, der innnere Theil sei dagegen in Wasser unlöslich und habe grosse Aehnlichkeit mit den Fasern des Krystallkörpers der Säugethiere; sie bezeichnen denselben als Phaconin.

Die Zusammensetzung dieser Körper wurden gefunden:

	Globulin des Krystallkörpers		Albumin (α)	Metalbumin	Phaconin.
	Mulder.	Rüling.	Valenciennes und Fremy.		
Kohlenstoff . .	54,5	54,2	51,9	52,8	52,1
Wasserstoff . .	6,9	7,1	6,8	7,3	7,7
Stickstoff . .	16,5	—	15,5	16,0	16,5
Sauerstoff . .	—	—	—	—	—
Schwefel . .	—	1,2	—	—	—

5. Hämatokrystallin. Funke[2]) machte zuerst die interessante Beobachtung, dass man aus dem Blut einen krystallisirten eiweissartigen Körper erhält, wenn man das Blut mit Wasser vermischt, und einen Tropfen auf einer Glasplatte mit einem Deckblättchen bedeckt stehen lässt. Diese Krystalle wurden später von Lehmann[3]) genauer untersucht, welcher dabei Folgendes fand: In grösseren Krystallen erhält man die Substanz, wenn mit Wasser und Aether gemischtes Blut in einen Cylinder gebracht wird, welcher am einen Ende mit Schweinsblase, am anderen mit einem Kautschukblättchen verschlossen ist, und durch letzteres verdünnter Weingeist zutritt bis eine Trübung erfolgt. Lässt man dann bei 15° bis 20° C. das Wasser durch die Blase, den Weingeist durch das Kautschuk abdunsten, so bilden sich schöne Krystalle (bei Meerschweinchenblut bis zu 3/4 Linien lange), die sich durch Auflösen in Wasser von 40° bis 50° C. und Filtriren der Lösung, doch nur schwierig, umkrystallisiren lassen. Später zeigte es sich, dass die Verdunstung zur Bildung der Krystalle nicht nothwendig sei, und dass im Gegentheil die Verdünnung mit Wasser ein wesentlicher Umstand bei der Darstellung der Krystalle ist. Als sicheres Mittel zur Herbeiführung der Krystallisation fand Lehmann das Einleiten eines Stroms von Sauerstoffgas und hierauf von Kohlensäure. Er bemerkte ferner, dass die krystallisirbare Substanz nicht aus Blutserum, sondern nur aus dem Blutkuchen erhalten werden kann.

Das beste Verfahren zur Darstellung des Hämatokrystallins ist nach Lehmann Folgendes.

Man vermischt das Blut noch vor dem Gerinnen mit seinem gleichen Volumen (oder Gewicht) Wasser, zerschneidet den entstandenen Blutkuchen, bevor er sich contrahirt hat, mit einer Scheere in kleine

[1]) Compt. rend. T. XLIV, p. 1122; Chem. Centralbl. 1857, p. 467.
[2]) Henle's und Pfeuffer's Zeitschr. f. rat. Medicin. Neue Folge, Bd. II, S. 199. 288. — [3]) Berichte der Gesellsch. der Wissenschaften zu Leipzig, Bd. I, S. 23, Bd. II, S. 79, Bd. II, S. 101; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 413; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 377.

Stücke und füllt ihn in eine Spritze, deren offenes Ende mit einer siebförmig durchlöcherten Platte geschlossen ist. Die durch Pressen zertheilte Masse lässt man auf ein Leiwandfilter laufen, und presst die darauf zurückbleibende Masse zuletzt aus.

Hat man grössere Blutmengen zu bearbeiten, so ist es besser, das Blut erst für sich gerinnen zu lassen und den völlig contrahirten Blutkuchen nach dem Zerschneiden in die Spritze zu bringen. Der Rückstand auf dem Leinwandfilter wird dann mit soviel Wasser ausgewaschen, dass die gesammelte Flüssigkeit etwa mit ihrem gleichen, oder anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt ist.

Die durch das Leinwandfilter gegangene Flüssigkeit wird in ein Cylinderglas gebracht und eine halbe Stunde lang ein Strom von Sauerstoffgas durchgeleitet, so dass auf der Oberfläche stets ein grossblasiger Schaum sich befindet. Man leitet hierauf einen Strom von Kohlensäure ein, worauf die Krystallbildung schon nach etwa 5 Minuten beginnt; man setzt das Einleiten von Kohlensäure 10 bis 15 Minuten fort und lässt stehen, worauf nach etwa 2 Stunden die Abscheidung der Krystalle vollendet ist.

Es gelingt doch nicht aus allen Blutarten auf diese Weise Krystalle zu erhalten, sondern nur aus solchen, welche tetraëdrische Krystalle liefern; die meisten Blutarten geben bei obiger Behandlung nur in dem Fall Krystalle, wenn man, sei es vor der Behandlung mit Sauerstoffgas und Kohlensäure oder nach derselben, Alkohol zufügt. Zuweilen erhält man auch die Krystalle auf Zusatz von Aether.

Das so dargestellte Hämatokrystallin ist noch nicht rein, sondern enthält namentlich Lymphkörperchen und Rudimente farbiger Blutkörperchen beigemengt, die man so gut wie möglich durch Schlämmen mit Wasser oder verdünntem Weingeist zu entfernen suchen muss, was jedoch nie vollständig gelingt. Durch Umkrystallisiren lässt es sich in grösserer Menge nicht reinigen; unter dem Mikroskop oder in einer flachen Schale setzt die Lösung zwar wieder Krystalle ab, aber bei der freiwilligen Verdunstung grösserer Mengen an der Luft trat stets Zersetzung ein, und beim Verdunsten im Vacuum bildete sich keine Spur von Krystallen; weder durch Behandlung mit Sauerstoff oder Kohlensäure, noch durch Alkohol oder Aether liess sich einer solchen Lösung die Krystallisationsfähigkeit wiedergeben.

Die Krystalle, welche man auf diese Weise aus dem Blute verschiedener Thiere erhält, sind im Aussehen und anderen Eigenschaften von einander verschieden, besitzen aber auch viele Charaktere gemeinsam.

Aus dem Blute des Meerschweinchens hat Kunde eine in Tetraëdern krystallisirte Substanz, Fig. 3, auf nebenst. Tafel[1]), dargestellt, welche in etwa 600 Thln. kaltem Wasser löslich ist. Aus dem Blute des Menschen und der meisten Säugethiere erhält man prismatisches Hämatokrystallin, Fig. 4, 5, 6 und 7, welches in etwa 90 Thln. Wasser löslich ist. Die Krystalle aus dem Blute der Eichhörnchen haben die Form hexagonaler Tafeln, oder sie bilden sechsseitige, rosettenförmig gruppirte Prismen, Fig. 8, die etwas löslicher als die tetraëdrischen Krystalle sind, aber viel schwerer löslich als das prismatische Hämatokrystallin.

Aus dem Hamsterblut erhält man die Substanz in Rhomboëdern

[1]) Aus Funke's Atlas der physiol. Chem., Leipzig, 1853, entnommen.

Fig. 3.

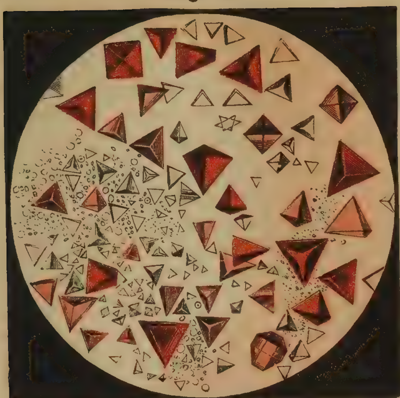


Fig. 4.



Fig. 5.

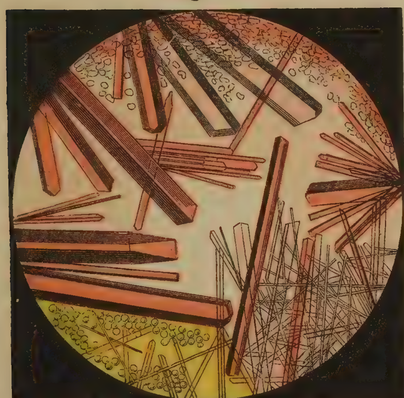


Fig. 6.



Fig. 7.

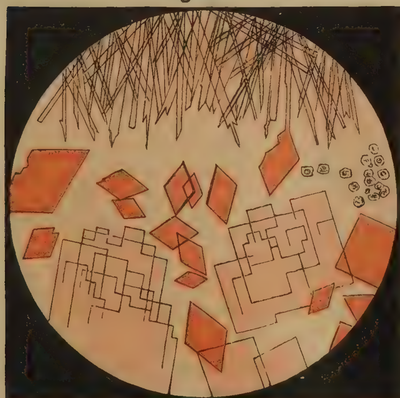
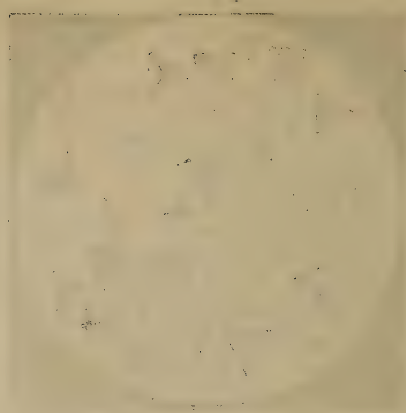


Fig. 8.















(Lehmann), die Löslichkeit derselben scheint zwischen der des prismatischen und des hexagonalen Hämatokrystallins zu stehen.

Das Hämatokrystallin ist noch nicht frei von Blutfarbstoff dargestellt worden, doch ist es wahrscheinlich im reinen Zustande ungefärbt. Die verschiedenen Krystalle besitzen folgende Eigenschaften gemeinschaftlich. Sie enthalten Krystallwasser, das sie zum Theil schon an der Luft verlieren; der Gehalt daran wurde zwischen 9,4 und 19,9 Proc. gefunden; an mässig feuchter Luft nimmt die trockene Substanz bei mittlerer Temperatur etwa 11 Proc. Wasser wieder auf. Die Krystalle enthalten ferner eine kleine Menge von Mineralbestandtheilen, nämlich zwischen 0,8 und 1,3 Proc.

Die wässerige rothe Lösung der Krystalle coagulirt beim Erhitzen auf 63° bis 65° C., wobei die vorher neutrale Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Starker Alkohol macht die Lösung opalisirend, Salpetersäure erzeugt darin einen Niederschlag; Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure fällen sie nicht. Die wässerige Lösung wird ferner weder durch salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, noch durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt, wohl aber durch salpetersaures Quecksilberoxydul und saures chromsaures Kali. Essigsäure löst die Krystalle leicht, ebenso Ammoniak, und letztere Lösung wird durch Essigsäure gefällt. Concentrirtes Kali löst sie nicht, verwandelt aber ihre rothe Farbe in Gelb.

Die Krystalle enthalten, direct aus dem Blute dargestellt, wie erwähnt, stets fremde Beimengungen, die in Wasser unlöslich sind. Lehmann fand, dass 100 Thle. im Vacuum getrocknete Krystalle aus Hundeblut beim Behandlen mit Wasser 9,4 bis 16,9 Proc. unlöslichen Rückstand liessen.

Aether, Alkohol und kochendes Wasser ziehen aus den Krystallen verschiedene Substanzen aus, die indessen zum Theil schon Zersetzungsproducte derselben sind; bei verschiedenen Behandlungen blieben hierbei 69,9 bis 97,5 Proc. unlöslicher Rückstand. Auch beim Coaguliren der mit $^1/_{20}$ ihres Volumens Weingeist versetzten wässerigen Lösung durch Erhitzen wurden nur 97,95 Proc. des Gelösten gefällt; die Lösung enthielt etwas saure phosphorsaure Salze von Alkalien, Kalk und Magnesia, nebst einer unkrystallisirbaren organischen Säure.

Die Zusammensetzung des aus Hundeblut dargestellten Hämatokrystallins (nebst den beigemengten Blutkörperhüllen etc.), nachdem diese mit Aether, Alkohol und Wasser ausgezogen und getrocknet waren, wurde durch die Analyse gefunden (nach Abzug von 0,7 bis 0,9 Proc. Asche):

Kohlenstoff	55,4	55,2	55,2
Wasserstoff	7,1	7,1	7,1
Stickstoff	17,3	17,3	17,4
Sauerstoff und Schwefel .	20,2	20,4	20,3
	100,0	100,0	100,0.

Dieselbe Substanz gab bei drei Schwefelbestimmungen 0,25, 0,21 und 0,25 Proc. Schwefel.

Ebenso dargestelltes Hämatokrystallin aus Meerschweinchenblut gab 0,53, 0,40 und 0,43 Proc. Schwefel.

Die Asche der Krystalle enthält als Hauptbestandtheil Eisenoxyd; in der Asche coagulirter und ausgewaschener Substanz fand Lehmann

91 bis 95,8 Proc. Eisenoxyd und neben diesem nur phosphorsaure Salze. Die Asche der nicht coagulirten Substanz ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung (Aschenprocente 1,3 bis 1,4):

	Aus Meerschweinchenblut	Aus Hundeblut
Eisenoxyd	48,6	63,8
Phosphorsäure	18,8	19,8
Kalk	5,3	6,0
Magnesia	1,4	1,0
Chlorkalium	23,0	5,2
Schwefelsaurer Kalk . .	2,4	3,5
	99,5	99,3.

6) Paralbumin nennt Scherer[1]) einen von ihm in der Flüssigkeit von *Hydrops ovarii* gefundenen eiweissartigen Körper, der durch Alkohol als flockig-körniger Niederschlag gefällt wird. Vertheilt man denselben in Wasser von 35° C., so löst er sich innerhalb einiger Stunden fast vollständig wieder auf. Diese Lösung, sowie die ursprüngliche Flüssigkeit verhielten sich gegen Reagentien im Allgemeinen wie Eiweiss; beim Kochen derselben entstand nur schwache Trübung; auf Zusatz von Essigsäure schieden sich aus der gekochten Flüssigkeit farblose Flocken ab, ohne dass sie klar und filtrirbar wurde.

7) Metalbumin hat Scherer einen anderen eiweissartigen Körper genannt, den er in einer durch Paracentese entleerten Flüssigkeit fand. Die zähe und dicke Flüssigkeit gab, nach dem Vermischen mit Wasser, mit Salzsäure keinen Niederschlag, ebensowenig in der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Ferrocyankalium; der durch Alkohol in der ursprünglichen Flüssigkeit erzeugte Niederschlag löste sich beim Digeriren mit Wasser völlig auf. Die Flüssigkeit wurde beim Sieden getrübt, doch trat auf Zusatz von Essigsäure keine flockige Coagulation ein. Vielleicht sind die von Scherer angegebenen Eigenthümlichkeiten des Paralbumins und Metalbumins nur durch Beimengungen fremder Körper veranlasst.

Das Albumin aus anderen thierischen Flüssigkeiten ist noch nicht genauer untersucht worden, oder es haben sich keine wesentlichen Unterschiede desselben vom Eiweiss oder Blutalbumin gezeigt. Wir führen die mit solchem Albumin erhaltenen analytischen Resultate an, welche keine bedeutende Abweichung von der Zusammensetzung des Eiweisses oder Blutalbumins nachweisen.

	Aus Hydrocele (Scherer.)	Aus Congestionsabscess (Scherer.)	Aus Eiter (Scherer.)	Aus Hühnerfleisch (Weidenbusch.)	Aus Fischfleisch (Baumhauer.)
Kohlenstoff	54,2	54,1	54,0	53,3	54,3
Wasserstoff	7,1	7,2	7,0	7,0	7,1
Stickstoff	15,5	15,8	15,8	15,7	15,8
Sauerstoff	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	1,6	1,5

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 135; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 402.

II. Fibrin

und verwandte Stoffe.

Als Fibrin wird der aus thierischen Flüssigkeiten nach kurzer Zeit freiwillig sich abscheidende Körper bezeichnet, und man nimmt an, dass hierbei ein löslicher Stoff in den unlöslichen Zustand übergehe, ohne dass eine Veränderung in der Zusammensetzung, oder eine Zersetzung stattfinde. Eine solche Abscheidung von Fibrin findet besonders beim Blute und der Lymphe statt; es ist zweifelhaft, ob der Chylus, bevor er mit Lymphe sich vereinigt hat, gleichfalls Fibrin absondert. Man hielt früher die Substanz der Muskelfasern für identisch mit dem Blutfibrin; aber abgesehen davon, dass dieselben aus verschiedenen Formelementen bestehen, ist der einzige näher bekannte Bestandtheil der Muskelfasern von dem Blutfibrin in Eigenschaften und Zusammensetzung verschieden, und wird jetzt gewöhnlich als Fleischfibrin bezeichnet. Das Fibrin der Lymphe ist noch sehr wenig untersucht worden, und es sind keine bemerkbaren Unterschiede desselben von dem Blutfibrin bekannt.

Fibrin des Blutes, Blutfaserstoff. Die lösliche Modification des Fibrins (oder der Stoff, aus welchem das Fibrin entsteht), ist sehr wenig bekannt.

Nach neueren, bis jetzt nur auszugsweise bekannten Angaben von Denis[1]) lässt sich dasselbe auf folgende Weise isoliren.

Man trennt die Blutkügelchen von dem Serum durch Zusatz von Glaubersalzlösung und sättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Chlornatrium, wobei das lösliche Fibrin sich niederschlägt. Es löst sich in reinem Wasser auf; die Lösung gerinnt nach höchstens zehn Minuten zu einem farblosen und durchsichtigen Coagulum, doch bleibt etwas Fibrin gelöst. Schon früher hatte J. Müller gefunden, dass das Froschblut, nachdem man es mit seinem gleichen Volumen einer Lösung von 1 Thl. Zucker in 200 Thln. Wasser vermischt, und das Serum von den Blutkügelchen abfiltrirt hat, lösliches Fibrin enthält, welches sich nach wenigen Minuten in der unlöslichen Modification abscheidet, wobei die Lösung zu einem klaren Coagulum gesteht. Vor der Coagulation des Fibrins wird die Lösung weder durch Essigsäure, noch durch Ammoniak gefällt, während Aether Fibrin abscheidet.

Neutrale Salzlösungen verlangsamen die Abscheidung des Fibrins oder verhindern sie völlig, wenn sie in grösserer Menge zu dem Blute gesetzt werden. Verdünnt man die filtrirte und klare Flüssigkeit mit Wasser, so beginnt nach Verlauf einer kürzeren oder längeren Zeit die Coagulation des Fibrins. Kohlensaure Alkalien verhindern die Abscheidung des Fibrins jedoch in der Art, dass selbst nach dem Verdünnen mit viel reinem Wasser keine Coagulation eintritt. Diese erfolgt jedoch auch in diesem Falle, sobald man mit (kalk- oder magnesiahaltigem) Brunnenwasser verdünnt. Die Zeit, welche bis zum Anfang der Coagulation nach dem Verdünnen mit reinem Wasser verstreicht, ist von der Menge der angewandten Salzlösung und der Quantität des später zum Verdünnen angewandten Wassers abhängig. Von grossem Einflusse ist ferner der Umstand, ob die salzhaltige Lösung

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 997.

längere Zeit gestanden hat, oder ob sie ganz frisch ist. In letzterem Falle erfolgt beim Verdünnen mit gleichviel Wasser die Coagulation viel langsamer, als im ersteren. Zusatz von im Zustande der Fäulniss begriffenen Stoffen (faules Serum, fauler Eiter u. a.) beschleunigt die Gerinnung des Fibrins ungemein. G. Zimmermann[1]) hat eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, aus welchen die im Vorhergehenden angeführten Thatsachen sich ergeben.

Richardson[2]) glaubt gefunden zu haben, dass die Coagulation des Fibrins durch Entweichen von Ammoniak, welches in dem frisch gelassenen Blute enthalten sei und das Fibrin gelöst erhalte, bedingt werde. Diese Ansicht widerlegt sich indessen schon dadurch, dass durch Neutralisation des Blutes mit Essigsäure die Coagulation nicht sogleich erfolgt, sowie dass der Zusatz von in Fäulniss begriffener, ammoniakhaltiger Stoffe die Gerinnung des Fibrins beschleunigt.

Der Zutritt von Sauerstoff scheint auf die Zeit der Abscheidung des Fibrins beschleunigenden Einfluss zu haben, aber durch Abhaltung desselben lässt sich die Coagulation des Blutes nicht verhindern.

Zur Darstellung des geronnenen Fibrins verfährt man am besten in folgender Weise.

Frisch aus der Ader geflossenes Blut wird mit einem hölzernen Quirl oder einem Glasstabe heftig umgerührt, bis die Abscheidung des Fibrins vollendet ist. Das Fibrin scheidet sich hierbei in langen Fasern ab, die sich an den Quirl ansetzen und viele Blutkörperchen einschliessen. Man setzt es nun auf einem Sieb, oder in Leinwand eingebunden, einem Strome fliessenden Wassers aus, und sucht durch Zertheilen und Drücken die Blutkörperchen möglichst zu entfernen. Nach Melsens soll man es später mit kohlensäurehaltigem Wasser waschen, oder zuletzt dem Wasser etwas Essigsäure zusetzen, wodurch das Fibrin aufschwillt und fremde Beimengungen leichter zu erkennen giebt. Durch reichliches Waschen mit Wasser zieht es sich wieder zusammen.

Es ist übrigens schwierig, das Fibrin völlig von beigemengten Blutkörperchen zu befreien.

Man kann auch das Blut in der Ruhe coaguliren lassen, und den Blutkuchen, nachdem man ihn von dem Serum getrennt hat, in kleine Stücke vertheilen und diese auf einem Siebe durch einen Wasserstrahl abwaschen, bis sie farblos geworden sind, wobei das Fibrin zurückbleibt.

Das frisch dargestellte Fibrin ist eine weisse, durchscheinende, zähe und etwas elastische, aus verwirrten Fäden bestehende Masse. Beim Trocknen, Kochen mit Wasser oder mit Alkohol verändert es seine Eigenschaften und geht in eine neue (dritte) Modification über.

Frisch dargestellt wird es durch Sauerstoff oxydirt; bringt man es in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber abgesperrte Glocke, so vermindert sich allmälig das Volumen des Gases, und gleichzeitig verwandelt sich ein Theil des Sauerstoffgases in Kohlensäure. Das gekochte Fibrin dagegen kann mit Sauerstoffgas, ohne dass sich Kohlensäure bildet, zusammengebracht werden (Scherer).

Bringt man frisches Fibrin mit Wasserstoffhyperoxyd zusammen, so erfolgt eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas. Das gekochte

[1]) Moleschott: Untersuchungen zur Naturlehre des Menschen und der Thiere, Bd. I, S. 145. — [2]) Froriep's Notizen. Bd. IV, Nro. 1 (1856).

oder getrocknete Fibrin zeigt diese Eigenschaft nicht. Das frische Fibrin enthält stets etwas Fett beigemengt, welches man durch Behandeln mit Alkohol und Aether entfernen kann.

Getrocknet stellt das Fibrin eine graulichweisse, harte, hornartige Masse dar, deren Eigenschaften denen des coagulirten Albumins nahe kommen. In Berührung mit Wasser nimmt es etwa sein dreifaches Gewicht auf und wird wieder weich und biegsam, ohne jedoch ganz sein früheres Ansehen zu gewinnen. Versetzt man Wasser mit sehr wenig ($^1/_{1000}$) Salzsäure und bringt etwas Fibrin hinein, so quillt dieses auf, wird gallertartig durchscheinend, ohne sich jedoch zu lösen. Auf Zusatz von mehr Salzsäure zieht es sich wieder zusammen; dasselbe findet statt, wenn man die Flüssigkeit abgiesst und Alkohol zusetzt. Im Uebrigen kennt man keine Reactionen, wodurch das coagulirte Fibrin und das coagulirte Albumin sich unterscheiden lassen. Die Analysen ergaben folgende, von der des Albumins nicht unbedeutend abweichende Zusammensetzung des aschenfreien Fibrins.

	Dumas u. Cahours.	Mulder.	Rüling.
Kohlenstoff . .	52,5 bis 52,8	52,7	52,2
Wasserstoff . .	6,9 „ 7,0	6,9	7,1
Stickstoff . .	16,8 „ 16,5	15,4	—
Sauerstoff . .	— —	—	—
Schwefel . .	— —	1,2	1,3

	Schlossberger.	Melsens.	Unger und Strecker.
Kohlenstoff . . .	52,2	—	—
Wasserstoff . . .	6,9	—	—
Stickstoff . . .	15,5	17,7	17,2
Sauerstoff . . .	—	—	—
Schwefel . . .	—	—	—

Diesen Analysen zufolge enthält das Fibrin etwas weniger Kohlenstoff als das Albumin, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es dagegen mehr Stickstoff als letzteres enthält, obgleich Mulder und Schlossberger (nach einer nicht scharfen Methode) in beiden gleich viel Stickstoff fanden. Mulder nimmt ferner 0,3 Proc. Phosphor in dem Fibrin an. Das Fibrin hinterlässt beim Verbrennen stets eine kleine Menge von Asche, gewöhnlich zwischen 0,5 und 2 Proc., worin sich stets etwas Eisen findet (Liebig).

Das Fibrin löst sich auf, wenn es lange Zeit mit Wasser gekocht wird; schneller findet dies statt, wenn man es in verschlossenen Gefässen mit Wasser auf 150° C. erhitzt (Wöhler). Die Lösung wird durch Salpetersäure reichlich gefällt, sowie durch Essigsäure, doch löst sich letzterer Niederschlag in überschüssiger Essigsäure wieder auf.

Das Fibrin wird auf verschiedene Weise in einen dem Albumin ähnlichen Stoff verwandelt. Nach P. Denis löst sich frisches Fibrin aus venösem Blute beim Digeriren mit neutralen Kalisalzen allmälig auf, und die Lösung coagulirt beim Erhitzen wie Eiweiss, sie wird ferner durch Alkohol, Sublimat und Bleizucker gefällt. Leichter erfolgt die Lösung, wenn eine kleine Menge kaustisches Alkali zugefügt wird. Nach Denis verfährt man am besten in folgender Weise. Man zerreibt 3 Thle. feuchtes Fibrin mit 1 Thl. Salpeter und setzt nach und nach 12 Thle. Wasser zu, hierauf etwa $^1/_{17}$ Thl. Kali- oder Natron-

hydrat, und überlässt die Mischung bei ungefähr 37° C. sich selbst, indem man von Zeit zu Zeit umrührt.

Die Mischung wird zuerst gelatinös, hierauf schleimig und nach Verlauf einiger Tage völlig flüssig. Unterlässt man hierbei den Zusatz von Alkali, so findet doch Lösung statt (in Folge von bei der Zersetzung entstandenem Ammoniak?), aber die Flüssigkeit wird durch Zufügen von viel Wasser getrübt (Scherer). Nach Denis und Scherer soll nur Fibrin aus venösem Blut sich lösen, und auch dieses nicht, wenn es gekocht oder längere Zeit mit Alkohol in Berührung war. Nach Lehmann löst sich dagegen auch Fibrin aus arteriellem Schweineblut oder Menschenblut, aber nicht aus arteriellem Ochsenblut. Nach Zimmermann soll dagegen alles Blutfibrin, gleichgültig aus welcher Art von Blut es gewonnen wurde, in mit verschiedenen Salzen versetzten Flüssigkeiten sich lösen.

Bei diesen Versuchen muss man jedoch beachten, dass das Fibrin auch in Berührung mit reinem Wasser sich allmälig unter Zersetzung löst. Lässt man feuchtes oder getrocknetes Fibrin mit Wasser in einer verschlossenen Flasche längere Zeit stehen, so löst es sich allmälig auf, indem ein Geruch nach faulem Käse sich bemerklich macht. Die Lösung coagulirt beim Erwärmen wie Eiweiss, und der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung des Eieralbumins (Strecker). Nebenbei entstehen noch viele andere Producte, namentlich Ammoniaksalze von flüchtigen fetten Säuren (Brendecke), sowie andere durch Gerbsäurelösung fällbare Stoffe. Bei längerem Stehen verschwindet das Albumin wieder, wonach die gewöhnlichen Fäulnissproducte der Blutbilder sich finden.

In verdünnten Alkalien löst sich das Fibrin besonders beim gelinden Erwärmen allmälig auf; Essigsäure oder Phosphorsäure geben mit der Lösung einen Niederschlag, der in überschüssiger Säure sich wieder löst. Die saure Lösung wird durch Zusatz von neutralen Salzen in weissen Flocken gefällt (Panum). Die Fällung findet leichter statt, wenn man die Lösung vor Zusatz des neutralen Salzes zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt hat.

Gorup-Besanez[1]) beobachtete eine eigenthümliche Modification des Fibrins in der Flüssigkeit aus der Brusthöhle eines Tuberculosen. Die Flüssigkeit verwandelte sich rasch in eine zitternde Gallerte, die aber wieder unter Abscheidung von fibrinartigen Klumpen flüssig wurde. Letztere verwandelten sich beim fortgesetzten Auswaschen mit kaltem Wasser wieder in eine durchscheinende Gallerte, die beim Kochen nicht klar wurde und zu membranartigen durchsichtigen Massen eintrocknete. In sehr verdünnter Salzsäure löste es sich völlig, theilweise in Kali, nicht in Kalkwasser oder Salpeterlösung.

Fleischfibrin, Muskelfaserstoff, Syntonin. Die Muskeln enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen eigenthümlichen Stoff neben Bindegewebe, Nerven-, Blut- und Lymphgefässen, welchen man früher seiner physikalischen Beschaffenheit wegen für identisch mit Blutfibrin hielt. Wie Liebig zeigte, ist dieser Stoff von dem Blutfibrin in seinen Eigenschaften wesentlich verschieden und in seiner Zusammensetzung nähert er sich dem Albumin.

Man trennt das Fleischfibrin leicht von den ihm beigemengten

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 167.

Stoffen, indem man feingehacktes und mit Wasser ausgewaschenes Muskelfleisch mit sehr verdünnter Salzsäure (von $^1/_{1000}$ Säuregehalt) übergiesst und die dickliche, von Fett trübe Flüssigkeit filtrirt. Beim Neutralisiren mit einem Alkali entsteht ein gallertartiger weisser Brei, der sich in überschüssigem Alkali leicht löst. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, und entfernt durch Behandlung mit Aether Spuren von Fett.

Der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Kalkwasser auf; beim Kochen gerinnt diese Lösung wie Albumin. Das mit Wasser gekochte Fleischfibrin ist in Kalkwasser unlöslich. In der Lösung desselben in verdünnter Salzsäure entsteht auf Zusatz von Kochsalz oder anderen Salzlösungen ein Gerinnsel, welches in viel Wasser sich wieder löst.

Die Zusammensetzung des bei 120° C. getrockneten Fleischfibrins ist:

	Strecker.	Baumhauer.	
	a.	b.	c.
Kohlenstoff	54,8	53,3	54,7
Wasserstoff	7,3	7,1	7,0
Stickstoff	16,2	15,3	15,6
Sauerstoff	20,6	23,1	21,2
Schwefel	1,1	1,2	1,5
	100,0	100,0	100,0

a. stellt das Mittel zweier Analysen von in Salzsäure gelöstem und durch Ammoniak gefälltem Fleischfibrin dar; die Analyse b. wurde mit den Muskelfasern des Fischfleisches, c. mit einem durch Auflösen derselben Muskelfasern in Essigsäure und Fällen mit Ammoniak erhaltenen Stoff angestellt.

III. Caseïn.

Caseïn, Käsestoff nennt man den in der Milch der Säugethiere in reichlicher Menge gelöst enthaltenen stickstoffhaltigen Körper. Die Frage, ob ausserdem ein anderer Körper aus der Familie der Blutbilder in der Milch gelöst sei, und ob ferner dasselbe Caseïn in anderen thierischen Flüssigkeiten enthalten sei, wollen wir später besprechen und zuerst die Darstellung und Eigenschaften des Caseïns näher beschreiben.

Das Caseïn scheint in einer löslichen Modification in der Milch enthalten zu sein, da die frische Milch sowohl sauer als auch alkalisch reagiren oder auch neutral sein kann. Es ist aber noch nicht gelungen, diese lösliche Modification von den übrigen Bestandtheilen der Milch zu trennen.

Die unlösliche Modification des Caseïns erhält man durch Fällen der abgerahmten Milch mit Säuren. Man versetzt die mit ihrem gleichen Volumen Wasser vermischte Milch mit Salzsäure, bis sich ein voluminöses Coagulum, von einer gelblichen Flüssigkeit getrennt, erkennen lässt. Die Flüssigkeit wird durch einen leinenen Beutel abgeseiht und der Niederschlag in mit Salzsäure angesäuertem Wasser vertheilt; man wiederholt diese Behandlung am besten zwei- oder dreimal. Wäscht man hierauf den Rückstand mit Wasser aus, so quillt er bald auf und verstopft nach einiger Zeit die Leinwand vollkommen. Man

nimmt jetzt die Masse aus dem Beutel und rührt sie mit lauwarmem Wasser an, worin sie sich löst, und durch Filtration von beigemengtem Fett befreien lässt. Durch sorgfältige Neutralisation mit kohlensaurem Natron fällt man das gelöste Caseïn aus, welches mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Aether von Spuren beigemengten Fetts befreit wird (Bopp).

Nach Mulder fällt man auf 60° bis 65° C. erhitzte Milch durch Zusatz von Essigsäure, rührt den Niederschlag mit Wasser an und presst ihn aus. Man wiederholt diese Operation so oft, bis das Wasser nichts mehr auszieht. Der Rückstand wird mit kochendem Alkohol (besser mit Aether) von Fett befreit.

Rochleder wendet folgendes Verfahren an. Frische Milch wird durch verdünnte Schwefelsäure unter Erwärmen coagulirt, und der Niederschlag mit oft erneutem Wasser so lange geknetet, bis er ausgewaschen ist. Man setzt hierauf eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron zu und lässt die Mischung ruhig stehen, worauf nach 24 Stunden das Caseïn sich gelöst hat, während die Butter als eine rahmartige Schicht auf der Flüssigkeit schwimmt. Durch einen Heber lässt man die untere klare Lösung ablaufen, fällt mit verdünnter Schwefelsäure das gelöste Caseïn, das man durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Auflösen in kohlensaurem Natron von fremden Beimengungen möglichst befreit. Das durch Schwefelsäure gefällte Caseïn muss jedoch, wenn es von Fett gänzlich frei erhalten werden soll, mit Alkohol und Aether ausgezogen werden.

Das nach den angegebenen Methoden dargestellte Caseïn löst sich in Wasser nicht auf, wenn es nicht mit Alkalien (oder auch Erdalkalien) oder verdünnten Säuren versetzt wird. In Alkohol löst sich das Caseïn, besonders beim Erwärmen, doch nur bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren auf, und die Lösung wird durch Aether gefällt.

Als charakteristische Eigenschaft des Caseïns lässt sich die Abscheidung desselben aus seinen Lösungen durch Lab (frischer Kälbermagen) betrachten. Bringt man in eine Caseïnlösung ein gut ausgewaschenes Stückchen der Schleimhaut des Kälbermagens und lässt es einige Zeit bei gelinder Wärme (30° bis 50° C.) darin, so scheidet sich unlösliches Caseïn ab. Die Abscheidung erfolgt um so schneller, je wärmer die Lösung ist. Wendet man hierbei alkalisch reagirende milchzuckerhaltige Flüssigkeiten (z. B. Milch) an, so findet durch Bildung von Milchsäure in der Regel eine Veränderung in der Reaction der Flüssigkeit statt, und die Abscheidung erfolgt in diesem Falle um so rascher. Versetzt man Milch mit überschüssigem Alkali, so kann durch Lab gleichwohl eine Coagulation des Caseïns bewirkt werden, ohne dass die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt (Selmi), doch muss die Temperatur hierbei höher (54° bis 62° C.) gehalten werden (Heintz).

Das durch Lab aus der Milch abgeschiedene Caseïn ist in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich; das durch Säuren gefällte Caseïn löst sich darin leicht auf. Der Unterschied in dem Verhalten beider ist dadurch bewirkt, dass ersteres eine grosse Menge von phosphorsaurem Kalk beigemengt enthält, der in letzterem völlig fehlt oder sehr viel weniger beträgt. Behandelt man ersteres mit Säuren, so kann man den phosphosauren Kalk grösstentheils entziehen, und der Rückstand hat dann die Eigenschaft erhalten in Alkalien sich zu lösen (Liebig).

Auch Ammoniak löst das durch Säuren aus der Milch gefällte Caseïn auf. Kalkwasser löst in der Kälte Caseïn, beim Kochen scheidet sich ein Theil des Caseïns mit Kalk verbunden in Flocken ab, während ein anderer Theil des Caseïns gelöst bleibt. Durch Kochen mit Kalkmilch lässt sich das Caseïn völlig abscheiden. Alkalische Caseïnlösungen werden in ähnlicher Weise gefällt, wenn man sie mit Kalk- oder Magnesiasalzen versetzt und zum Kochen erhitzt. Tröpfelt man in eine verdünnte alkalische Caseïnlösung verdünnte Salzsäure, so scheidet sich, sobald das Alkali neutralisirt ist, Caseïn ab; durch Zusatz von mehr Säure löst sich der Niederschlag wieder auf, wird aber durch überschüssige Säure wieder hervorgebracht. Man kann diesen Niederschlag durch concentrirte Salzsäure abermals in Lösung überführen.

Der durch überschüssige Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag enthält Salzsäure in chemischer Verbindung; er löst sich beim Auswaschen mit Wasser allmälig und ist auch in Alkohol löslich.

Mulder und Schlossberger glaubten das Caseïn in zwei von einander verschiedene Stoffe scheiden zu können, indem sie eine Lösung von Caseïn in sehr verdünnter Salzsäure mit etwas kohlensaurem Ammmoniak versetzten, den Niederschlag abfiltrirten und aus dem Filtrat durch Salzsäure einen zweiten Niederschlag abschieden. Bopp hat indessen nachgewiesen, dass hierbei durch das kohlensaure Ammoniak nicht alles Cassein abgeschieden war, was sowohl durch zu wenig als zu viel kohlensaures Ammoniak geschehen kann, und dass dann das gelöst gebliebene Caseïn durch Salzsäure niedergeschlagen wurde.

Das Caseïn der Milch ist daher wohl als homogener Stoff zu betrachten.

Die Analyse ergab für das bei 120° bis 130° C. getrocknete Caseïn (nach Abzug von 1 bis 10 Proc. Asche) folgende Zusammensetzung:

	Mulder.	Scherer.			Rochleder.		Rüling.	
		a.	b.	c.	d.	e.		
Kohlenstoff . .	54,2	54,2	54,0	53,9	53,8	53,7	53,4	53,7
Wasserstoff . .	7,1	7,2	7,2	7,4	7,1	7,2	7,2	7,1
Stickstoff . . .	15,8	15,6	15,7	15,7	—	—	—	—
Sauerstoff . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel . . .	—	—	—	—	—	—	0,9	1,0

	Dumas und Cahours.					Walther.	Verdeil.	Völcker[1]).
	f.	g.	h.	i.	k.			l.
Kohlenstoff .	53,5	53,6	53,7	53,5	53,5	—	—	53,4
Wasserstoff .	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	—	—	7,1
Stickstoff .	15,8	15,8	16,0	15,8	15,8	—	—	15,4
Sauerstoff .	—	—	—	—	—	—	—	21,9
Schwefel .	—	—	—	—	—	0,9	0,9	1,1

a. aus Milch durch Alkohol gefällt, enthielt 10 Proc. Asche; b. aus saurer Milch durch Erwärmen gefällt, 2 Proc. Asche; c. wiederholt durch Essigsäure aus alkalischer Lösung gefällt, 1,5 Proc. Asche; d. durch Schwefelsäure gefällt; e. durch Essigsäure gefällt; f. aus Kuhmilch; g. aus Ziegenmilch; h. aus Eselsmilch; i. aus Schafsmilch durch Essigsäure gefällt; k. aus Frauenmilch durch Alkohol abgeschieden; l. nebst 0,7 Phosphor und 0,3 Asche.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 118.

Die Zusammensetzung des Caseïns kommt daher mit der des Blutalbumins nahe überein und unterscheidet sich davon nur durch den etwas geringeren Schwefelgehalt. Auch hinsichtlich der Eigenschaften findet zwischen dem Caseïn und dem in Alkalien gelösten Albumin (Albuminat) eine so grosse Aehnlichkeit statt, dass die Identität beider wahrscheinlich erscheint.

Die Lösung von Caseïn in Alkalien wird, wie die gleiche Albuminlösung, durch Gallustinctur, Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd und Alaun gefällt. Die Lösung des Caseïns in Essigsäure giebt ferner mit Blutlaugensalz, chromsaurem und jodsaurem Kali Niederschläge.

Es ist daher nur die Abscheidung des Caseïns durch Lab aus alkalischen Flüssigkeiten, welche, soviel man jetzt weiss, das Caseïn von dem Alkali-Albuminat unterscheidet.

Ausser in der Milch hat man die Gegenwart von Caseïn noch in verschiedenen anderen thierischen Flüssigkeiten angenommen. Simon glaubte das Caseïn in den Blutkörperchen, der Krystallinse, dem Euter und vielen anderen thierischen Theilen aufgefunden zu haben. Sein Nachweis bestand übrigens nur in Reactionen, welche dem in Alkalien gelösten Albumin ebenfalls zukommen (Bildung von Häuten beim Abdampfen). Schultze fand in der Feuchtigkeit der mittleren Arterien- und Venenhaut einen Körper, der nicht durch Kochen gerann, aber durch Essigsäure einen im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag gab, sowie durch längeres Digeriren mit etwas Kälbermagen und Milchzucker gefällt wurde. Da sich aber in letzterem Falle Milchsäure erzeugen musste, so beweist dies nur, wie der erste Versuch, die Fällbarkeit durch organische Säuren. Diese Reaction kommt aber dem Kali-Albuminat ebenso wie dem Caseïn zu. Panum glaubt Caseïn im Blut nachgewiesen zu haben; indem er das mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnte Blut mit Essigsäure genau neutralisirte, erhielt er einen Niederschlag (der auch oft ohne Zusatz von Essigsäure beim Verdünnen entsteht), welcher in überschüssiger Essigsäure löslich war. Heintz hält den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag für Fibrin, welches von den Salzen des Blutes aufgelöst gehalten werde und beim Verdünnen sich abscheide. Auf eine andere Weise ist Moleschott[1]) zu der Annahme von Caseïn im Blut gelangt. Das Blut wurde im Wasserbade coagulirt, die Flüssigkeit von dem Coagulum getrennt und nach Zusatz von Kochsalz gekocht, um das gelöst gebliebene Albumin zu fällen. Nach abermaligem Filtriren wurde die Flüssigkeit mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, und nachdem die Phosphorsäure ausgefällt war zum Kochen erhitzt, wobei ein in Salzsäure unlöslicher Niederschlag sich bildete. Auch Essigsäure gab einen in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag; beim Digeriren mit einem Stückchen Labmagen entstand schwache, aber deutliche Gerinnung. Es ist inzwischen fraglich, ob Alkali-Albuminat bei derselben Behandlung nicht die gleichen Reactionen zeigen würde. Nach Stas[2]) ist in dem Placentablut im Verhältniss zum Albumin viel Caseïn enthalten. Nach Lehmann ist in dem Eigelb Caseïn enthalten.

In der normalen Milch wird neben dem Caseïn die Gegenwart von Albumin von vielen Forschern (Moleschott, Crusius, Struck-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 237. — [2]) Compt rend. T. XXX, p. 630.

mann und Bödecker) angenommen. Säuert man die Milch nämlich mit Essigsäure an, so gerinnt die von dem Caseïn abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen wie Albumin. Auch nach Abscheidung des Caseïns durch Kälberlab enthält die Lösung einen durch Alkohol oder Erhitzen fällbaren organischen Stoff, der gewöhnlich als Eiweiss bezeichnet wird. In Krankheiten, besonders bei Entzündung der Brustdrüsen, enthält die Milch eine ansehnliche Menge von Albumin.

B. In Pflanzen vorkommende Stoffe.

In allen Pflanzen finden sich schwefel- und stickstoffhaltige Stoffe, welche in ihrem chemischen Verhalten mit den im Vorhergehenden beschriebenen Thierstoffen die grösste Aehnlichkeit haben. In der That stimmen die allgemeinen Eigenschaften derselben genau mit denen der Blutbilder überein, und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind die Unterschiede nicht grösser, als die der thierischen Blutbilder unter sich. Man hat sogar Repräsentanten der drei Hauptgruppen der Blutbilder bei diesen Pflanzenstoffen gefunden und mit entsprechenden Namen bezeichnet: Pflanzenalbumin, Pflanzenfibrin, Pflanzencaseïn.

Pflanzenalbumin.

Das Albumin findet man in den meisten Pflanzensäften (von neutraler oder saurer Reaction) gelöst, und es ist wahrscheinlich, dass es auch in fester Form abgeschieden in den Pflanzentheilen, namentlich den Samen, vorkommt. Die wässerige Lösung desselben gerinnt beim Erhitzen auf 60° bis 75° C. in Flocken, die in der Regel bleich oder (durch Chlorophyll) grünlich gefärbt sind und Fett oder Wachs einschliessen. Man muss daher das Coagulum nach dem Auswaschen mit Wasser noch mit kochendem Alkohol und mit Aether behandeln, um diese Stoffe zu entfernen.

Besonders reichlich kommt das Albumin in dem Saft der Gemüse vor, doch ist es daraus schwieriger rein darzustellen, als aus den Kartoffeln, in welchen es aber in geringerer Menge enthalten ist. Presst man den Saft der Kartoffeln ab, filtrirt ihn und erhitzt zum Kochen, so erhält man nur schwach gefärbtes Albumin (mit 1,4 Proc. Aschengehalt, Rüling). Uebergiesst man in Scheiben geschnittene Kartoffeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure (von 2 Proc. Gehalt), bringt nach 24 Stunden die Flüssigkeit mit frischen Kartoffeln zusammen und wiederholt diese Operation, so erhält man eine Lösung, welche nach der Neutralisation mit Kali beim Kochen eine reichliche Menge von Albumin in dicken weissen Flocken abscheidet.

Aus dem Weizenmehl erhält man Albumin, indem man das bei Darstellung des Klebers (s. u.) ablaufende Wasser ruhig stehen lässt, bis das Stärkmehl sich abgesetzt hat, und die klare Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Beim Abdampfen scheidet sich noch mehr aus. Nachdem es durch Behandeln mit Alkohol und Aether von Fett befreit worden, enthält es 8,5 Proc. feuerbeständige Bestandtheile.

Um es aus den ölreichen Samen darzustellen, verwandelt man diese mit Wasser in eine Emulsion, entzieht durch Schütteln mit Aether das Fett, und coagulirt hierauf das gelöste Albumin durch Kochen der Flüssigkeit.

Die Analysen des Pflanzenalbumins weichen untereinander mehr ab, als die des Eieralbumins oder Blutalbumins, was vermuthlich von der Schwierigkeit der Reindarstellung dieses Stoffes herrührt:

	a.	b.	c.		d.	e.	f.	g.
Kohlenstoff . .	54,0	53,7	51,9 bis	52,0	53,1	52,0	—	—
Wasserstoff . .	7,8	7,1	6,9 „	7,0	7,2	6,8	—	—
Stickstoff . .	15,8	15,7	18,4	—	—	—	—	—
Sauerstoff . .	—	—	—		—	—	—	—
Schwefel . .	—	—	—		0,97	0,79	1,0	0,77

a. Albumin aus Roggenmehl von Jones; b. aus Weizenmehl von Dumas und Cahours; c. aus Weizenmehl von Boussingault; d. aus Kartoffeln von Rüling; e. aus Erbsen von Rüling; f. aus Weizen; g. aus Roggen, von Mulder analysirt.

Kleber.

Schon Beccaria hatte beobachtet, dass wenn man Weizenmehl mit wenig Wasser zu einem Teig anmacht und diesen hierauf in viel Wasser knetet, ein zäher gelblicher Rückstand bleibt, der in seinen Eigenschaften den albuminartigen Stoffen nahe kommt, während das Stärkmehl sich in Wasser vertheilt, und mit den löslichen Stoffen fortgeführt wird. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird als Kleber bezeichnet. Taddei zeigte 1820, dass der Kleber durch Alkohol in zwei verschiedene Stoffe zerlegt werden kann, indem ein Theil des Klebers sich löst (Gliadin), während ein anderer Theil ungelöst zurückbleibt (Zymom). Diese beiden Stoffe werden jetzt gewöhnlich als Pflanzenleim und Pflanzenfibrin (Liebig) bezeichnet.

Zur Gewinnung des Klebers ist das Weizenmehl am geeignetsten; man mischt eine nicht zu grosse Menge desselben, z. B. 50 Grm., mit 20 Grm. Wasser und knetet den Teig in der Hand entweder in einem schwachen Strahl fliessenden Wassers, oder in einer mit Wasser gefüllten Porcellanschale, bis das Stärkmehl entfernt ist.

Gute Weizenmehlsorten hinterlassen hierbei 10 bis 11 Proc. Kleber, andere nur 8 bis 9 Proc., je nach der Art de sWeizens, dem Klima oder der Bodenbeschaffenheit und anderen Verhältnissen.

Der Kleber ist eine elastische, gelbliche Masse, von fadem Geruch, die von verdünnten Alkalien gelöst und durch Säuren wieder unverändert gefällt wird. Auch concentrirte Essigsäure löst denselben grösstentheils, und durch Alkalien wird das Gelöste wieder abgeschieden. Auch durch längeres Digeriren mit Wasser, dem 1 bis 2 Tausendstel Salzsäure zugesetzt sind, lässt sich der Kleber fast vollständig in Lösung überführen; die Lösung verhält sich beim Erhitzen wie Eiweiss.

Pflanzenleim, Gliadin. Wie angeführt, löst kochender Weingeist den Kleber nur theilweise auf; die Lösung scheidet beim Erkalten Flocken aus, während der grösste Theil des Gelösten durch Verdunsten des Alkohols erhalten wird. Die beim Erkalten abgeschiedenen Flocken sind von dem in Lösung verbleibenden Stoff wesentlich verschieden, und wurden von Dumas als Pflanzencaseïn bezeichnet.

Der durch Abdampfen der Lösung erhaltene Pflanzenleim muss durch Behandlung mit Wasser von darin löslichen Stoffen befreit

werden; er enthält aber auch viel Fett, das man durch warmen Aether auszieht.

Der Rückstand ist eine zähe, klebrige Masse, die sich in Alkohol löst; die alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig getrübt. In Alkalien, sowie in verdünnten Säuren löst er sich leicht; Sublimat und Gerbsäure fällen diese Lösungen. Die Lösung in Alkalien wird gleichfalls durch überschüssige kohlensaure Alkalien, sowie durch Erdalkalisalze gefällt.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100° bis 140° C.).

	Dumas und Cahours.	Mulder.
Kohlenstoff	53,3	53,8
Wasserstoff	7,2	7,0
Stickstoff	15,9	15,5
Sauerstoff	23,6	22,8
Schwefel		0,9 bis 1,0

Pflanzenfibrin,

unlösliches Pflanzenalbumin, nach Berzelius. Mit diesem Namen bezeichnet Liebig den in kochendem Alkohol unlöslichen Bestandtheil des Klebers. Hat man den Kleber wiederholt mit Weingeist ausgekocht, bis dieser beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt, so bleibt eine grauweisse, elastische Masse, welche noch etwas Stärkmehl und Getreidehülsen eingemengt enthält. Durch Auflösen in verdünntem Kali kann das Pflanzenfibrin davon getrennt und durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt werden. Durch Behandlung mit Aether wird es von Fett befreit.

Man kann den mit Weingeist erschöpften Kleber auch in sehr verdünnter Salzsäure auflösen, welche das Fibrin leicht aufnimmt und bei der Neutralisation mit Ammoniak wieder fallen lässt. Die salzsaure Lösung verhält sich genau, wie die gleiche Lösung des Muskelfaserstoffs; sie wird auf Zusatz von Kochsalz in dicken Flocken gefällt.

Nach dem Trocknen stellt es eine bräunliche, hornartige Masse dar, welche in kaltem Wasser wieder die frühere Beschaffenheit annimmt. Es löst sich in verdünnter Essigsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, in Alkalien sowie in Ammoniak, und wird durch Neutralisation dieser Lösungen wieder gefällt. Nach dem Kochen mit Wasser ist es in Ammoniak nicht mehr löslich.

Das beim Stehen der ausgepressten Pflanzensäfte freiwillig sich abscheidende grüne Satzmehl der Pharmaceuten ist nicht näher untersucht.

In 100 Thln. des aus Kleber dargestellten Pflanzenfibrins wurden gefunden:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Kohlenstoff	53,1	53,9	53,9	53,6	53,3	—
Wasserstoff	7,0	7,3	7,5	7,2	7,0	—
Stickstoff	15,6	15,8	15,8	—	16,1	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	1,1	—	0,7

a. aus Weizenmehl von Jones, b. aus Weizenmehl, c. aus Roggenmehl von Scherer, d. aus Weizenmehl, von Rüling, e. aus Weizenmehl, von Dumas und Cahours (im Mittel von drei Analysen), f. von Mulder analysirt (nach längerem Kochen in Kali gelöst und mit Essigsäure gefällt).

Legumin,

Pflanzencaseïn. Einhof hatte zu Anfang dieses Jahrhunderts in den Hülsefrüchten zuerst einen albuminartigen Körper gefunden, der später von Braconnot[1]) genauer untersucht und als Legumin bezeichnet, sowie auch die Aehnlichkeit desselben mit dem Käsestoff später[2]) von ihm hervorgehoben wurde. Liebig[3]) hat denselben Körper einer Untersuchung unterworfen und ihn in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung dem Caseïn der Milch so nahe kommend gefunden, dass er beide für identisch hielt; er bezeichnete daher das Legumin als Pflanzencaseïn.

Schon früher hatten Proust und A. Vogel aus den süssen und bitteren Mandeln einen ähnlichen Körper dargestellt, den sie gleichfalls als identisch mit dem Caseïn der Milch betrachteten. Dumas und Cahours, welche den aus Mandeln dargestellten Stoff näher untersuchten, fanden dagegen, dass derselbe durch einen grösseren Stickstoffgehalt und kleineren Kohlenstoffgehalt von dem Milchcaseïn sich unterscheidet, und dasselbe Resultat ergab das Legumin der Hülsenfrüchte.

Es ist hiernach nicht allein zweifelhaft, ob das Legumin mit dem Caseïn der Milch identisch ist, sondern es bleibt selbst ungewiss, ob der Stoff aus den Hülsefrüchten mit dem aus Mandeln nach derselben Methode dargestellten Stoff in jeder Beziehung übereinstimmt.

Das Legumin stellt man aus Hülsefrüchten in folgender Weise dar. Die in warmem Wasser aufgequollenen Hülsefrüchte werden in einem Porcellanmörser zerquetscht, und mit Wasser vermischt auf ein feines Sieb gebracht. Durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit lässt man das Amylum sich abscheiden, giesst die darüber stehende unklare Lösung ab, und fällt das Legumin durch Zusatz von verdünnter Essigsäure aus. Vor dem Zusatz von Essigsäure reagirt die Flüssigkeit neutral und coagulirt nicht beim Kochen; beim Eindampfen überzieht sie sich mit einer Haut, ähnlich wie Milch. Lässt man dagegen die Flüssigkeit längere Zeit stehen, so bildet sich Milchsäure, welche eine Abscheidung des gelösten Legumins bewirkt. Der durch Essigsäure erzeugte Niederschlag löst sich in überschüssiger Essigsäure nicht auf; auch Weinsäure oder Oxalsäure fällen das Legumin aus, lösen es jedoch, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt werden, wieder auf. In diesen sauren Lösungen wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure wieder eine Fällung bewirkt. Alkalien oder Ammoniak lösen das durch Säuren gefällte Legumin leicht auf. Diese Lösungen werden durch schwefelsaure Magnesia oder Kalksalze in der Kälte nicht gefällt, beim Kochen findet jedoch Coagulation statt (Liebig).

Dumas und Cahours digeriren zerstossene Mandeln (oder Erb-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIV, p. 68. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIII, p. 347. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, p. 128.

sen, während Bohnen weniger geeignet sind) einige Stunden mit lauwarmem Wasser, zerdrücken sie hierauf in einem Mörser zu einem dicken Brei, dem man sein gleiches Gewicht kaltes Wasser zusetzt. Nach Verlauf einer Stunde wirft man die Masse auf Leinwand und presst den Rückstand aus. Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit lässt man das Stärkmehl sich absetzen und filtrirt sie hierauf, um sie völlig klar zu erhalten. Durch Zusatz von verdünnter Essigsäure wird das gelöste Legumin niedergeschlagen, wobei man einen Ueberschuss von Säure zu vermeiden hat, welcher einen Theil des Niederschlags wieder auflösen würde. Der weisse flockige Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, was doch nur langsam und schwierig geschieht. Zuletzt wendet man Alkohol zum Auswaschen an, trocknet den Rückstand und behandelt ihn mit Aether zur Entfernung von Fett.

Nach Löwenberg[1]) soll der so erhaltene Niederschlag, wenn er mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, ein Gemenge von Albumin und dem eigenthümlichen Legumin sein.

Dumas und Cahours beschreiben die Eigenschaften des von ihnen aus Mandeln dargestellten Stoffs in folgender Weise.

Aus concentrirter Lösung wird er durch verdünnte Essigsäure als perlmutterglänzende schillernde Masse gefällt, aus verdünnten Lösungen scheidet er sich in Flocken ab. In Alhohol und Aether ist er sowohl in der Kälte als in der Wärme unlöslich, kochendes Wasser löst ihn gleichfalls nicht; kaltes Wasser nimmt dagegen bedeutende Mengen davon auf, die sich beim Erwärmen der Lösung auf eine dem Siedepunkt nahe Temperatur in zusammenhängenden, dem Eiweiss ähnlichen Flocken abscheiden. In concentrirter Essigsäure schwillt das perlmutterglänzende Legumin auf und wird durchscheinend, der mit Essigsäure verbundene Stoff ist hierauf in kochendem Wasser löslich. Beim Verdampfen bleibt ein gummiartig aussehender Stoff zurück, der sich in Wasser wieder löst und die Zusammensetzung des Legumins besitzt. Schwache Essigsäure fällt die Leguminlösungen, überschüssige Säure löst den Niederschlag wieder auf, der durch Ammoniak abgeschieden, von überschüssigem Ammoniak aber wieder gelöst wird.

Durch Lab wird das Legumin nach einiger Zeit aus seinen Lösungen völlig gefällt.

Norton hat gleichfalls zwischen dem aus Mandeln und dem aus Hülsenfrüchten dargestellten Stoff Unterschiede beobachtet. Die Lösung des ersteren in Ammoniak wird durch essigsaures Bleioxyd in Flocken gefällt, die des letzteren dadurch nur getrübt.

Norton[2]) hat den aus Hafer (nach demselben Verfahren wie man das Legumin aus Hülsefrüchten erhält) dargestellten und als Avenin bezeichneten Körper untersucht, der in seinen Eigenschaften dem Legumin aus Hülsenfrüchten nahe steht (s. Bd. II, 1, S. 596). Es ist in kaltem Wasser löslich und wird durch Kochen nicht daraus gefällt; nach längerem Kochen an der Luft bildet sich beim Erkalten ein geringer Niederschlag.

Die Zusammensetzung der bei 120° bis 140° C. getrockneten Präparate wurde gefunden:

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 336.
[2]) Pharm. Centralbl. 1847 S. 466 u. 1848 S. 240.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Kohlenstoff .	50,5	50,5	50,7	50,8	53,7	54,3
Wasserstoff .	6,9	6,6	6,8	6,7	7,2	7,6
Stickstoff . .	18,1	18,2	17,6	18,7	15,7	15,9
Sauerstoff .	—	—	—	—	—	—
Schwefel . .	—	—	—	—	—	—
Phosphor . .	—	—	—	—	—	—

	g.	h.	i.	k.	l.
Kohlenstoff .	54,1	50,6	50,5	50,7	52,4
Wasserstoff .	7,4	6,8	6,6	6,6	6,9
Stickstoff . .	14,8	16,5	17,3	15,8	14,8
Sauerstoff .	—	—	—	—	—
Schwefel . .	—	0,5	0,3	0,8	1,7
Phosphor . .	—	—	1,0	2,3	0,8

a. b. c. d. Analysen von Dumas und Cahours, a. Pflanzencaseïn aus Erbsen mit 1,9 Proc. Asche, b. aus Linsen mit 0,46 Proc. Asche, c. aus Bohnen mit 0,46 Proc. Asche, d. Mittel der nahe übereinstimmenden Analysen des Körpers aus süssen und bitteren Mandeln, aus Pflaumen- und Aprikosenkernen, aus Haselnüssen und aus weissem Senf von 0,5 bis 1,2 Proc. Aschengehalt, e. Analyse von Scherer mit Legumin aus Hülsefrüchten, f. Legumin aus Bohnen, von Jones, g. Mittel dreier Analysen von Rochleder von Legumin aus Hülsefrüchten, h. Legumin aus Erbsen mit 0,60 Proc. Asche, von Rüling, i. k. und l. Analysen von Norton, i. aus süssen Mandeln dargestellt, in Ammoniak gelöst und durch Essigsäure gefällt, 0,17 Proc. Asche, k. aus Erbsen, in gleicher Weise dargestellt, 0,8 Proc. Asche, l. sogenanntes Avenin aus Hafer.

Völker[1]) hat kürzlich Versuche über den Schwefel- und Phosphorgehalt des Legumins veröffentlicht; er fand in 100 Thln. Legumin aus Hülsefrüchten 1,38 bis 2,18 Thle. Phosphor und 0,57 bis 0,87 Thle. Schwefel, während beim Verbrennen nur 0,71 bis 1,45 Proc. Asche zurückblieb.

Die ansehnlichen Unterschiede, welche die Analysen der verschiedenen Präparate zeigen, machen es wahrscheinlich, dass das sogenannte Legumin ein Gemenge mehrerer Stoffe ist, deren Trennung bis jetzt nicht gelang. Der im Vergleich zu anderen Blutbildern ungewöhnlich grosse Gehalt an Phosphor und der geringere Kohlenstoffgehalt deuten die Gegenwart einer Phosphorsäureverbindung (Glycerinphosphorsäure?) an.

II. Verwandlungen der Blutbilder.

Während man vor einer Reihe von Jahren hauptsächlich bemüht war, diejenigen Verwandlungen dieser Stoffe zu untersuchen, in welchen geringe Veränderungen der ursprünglichen Materie stattgefunden haben, wurden später fast nur die bei weiter eingreifenden Zersetzungen hervortretenden Stoffe genauer untersucht, weil diese bei unseren jetzigen Mitteln eine vollkommnere Erforschung gestatten. Es fehlt jetzt übrigens noch vollkommen jede Kenntniss der Mittelglieder, so dass die letzten Spaltungsproducte mit den ursprünglichen Blutbildern

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 320.

nicht in deutlich hervortretende, etwa durch Gleichungen ausdrückbare Relation zu bringen sind. Obgleich ohne Zweifel alle stickstoffhaltigen Producte des thierischen Organismus aus den Blutbildern durch Umsetzung hervorgehen, so hat man doch noch kein einziges derselben (Harnstoff und Leucin, vielleicht auch Hippursäure ausgenommen) aus den Blutbildern künstlich darzustellen vermocht.

In Bezug auf die entfernteren Verwandlungsproducte haben die Versuche ergeben, dass Albumin, Fibrin und Caseïn, sowie auch Kleber, qualitativ dieselben Stoffe liefern, dass aber die relativen Mengen derselben Unterschiede zeigen. Auch die ersten Producte der Zersetzung sind bei den verschiedenen Blutbildern nicht identisch, sondern zeigen ähnliche geringe Unterschiede unter einander, wie die Blutbilder selbst.

Wir können daher die Verwandlungen der Blutbilder in Folgendem gemeinsam beschreiben und werden da, wo sich Unterschiede bemerklich machen, dieselben anführen.

1. Verwandlungen durch Wärme. Albumin, Fibrin und Caseïn lösen sich auf, wenn sie mit Wasser zusammen auf 150° bis 200° C. erhitzt werden, und verwandeln sich in leicht lösliche Producte, welche indessen noch nicht genauer untersucht sind. Die durch Erhitzen von Albumin mit Wasser auf 150° C. erhaltene Lösung zeigt ausser der Gerinnbarkeit noch wesentlich die meisten den Albuminlösungen zukommenden Reactionen. Blutfibrin und Fleischfibrin geben hierbei eine durch Säuren, besonders durch Salpetersäure, fällbare Lösung; der durch Essigsäure erhaltene Niederschlag war in einem Ueberschuss leicht löslich (Wöhler und Vogel [1]).

Bei länger fortgesetztem Kochen von Eiweiss oder Fibrin mit Wasser an der Luft geht eine ansehnliche Menge davon in Lösung über, indem sie sich in einen in Wasser löslichen, in Alkohol dagegen unlöslichen Körper verwandeln. Die Analyse desselben ergab einen geringeren Kohlenstoffgehalt als er den ursprünglichen Blutbildern zukommt, und Mulder nahm hiernach an, dass dieselben Sauerstoff aufgenommen und sich in ein höheres Oxyd, Proteïntritoxyd, verwandelt hätten.

Zur Darstellung desselben wird die nach längerem Kochen erhaltene Lösung eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und nach dem Auflösen in Wasser mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung eingedampft.

Der Rückstand ist eine spröde, leicht pulverisirbare Masse von leimartigem Geruch, die auf Zusatz von Wasser erst zähe und klebrig wird, und sich zuletzt löst. Die Lösung wird durch die Mineralsäuren, durch Chlorgas, Bleioxyd-, Eisenoxyd-, Silberoxyd- und Zinkoxydsalze sowie durch Sublimatlösung, ferner durch Gerbsäure gefällt, aber nicht durch Blutlaugensalz. Beim Kochen mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak.

Eine in den Eigenschaften ähnliche Substanz, von gleicher Zusammensetzung erhielt Mulder durch Behandlung des sogenannten chlorigsauren Albumins mit Ammoniak (s. S. 164).

Auch aus Haaren, Horn und Fischbein erhält man durch Behand-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 239.

lung mit Kali ähnliche, in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Stoffe.

Derartige Stoffe finden sich ferner häufig in thierischen Flüssigkeiten, und werden im Allgemeinen zu den Extractivstoffen gerechnet. Aus dem Blutserum oder Blut hat z. B. Ludwig [1]) einen als Proteïnbioxyd bezeichneten Körper, nach der Coagulation mittelst Erwärmen und darauf folgender Abscheidung weiterer Stoffe mit Salzsäure, in Lösung behalten, und daraus durch Zufügen von viel Alkohol gefällt. Der abgeschiedene Niederschlag war nun aber nicht mehr in Wasser löslich, was vielleicht in der grossen Menge beigemengter unlöslicher Salze (bis 10 Proc. phosphorsaure Erden und Eisenoxyd) seine Erklärung findet.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe wurde durch die Analyse in folgender Weise gefunden:

	Aus Fibrin. Baumhauer.	Aus Entzündungskruste. Baumhauer.	Aus chlorigsaurem Proteïn. Mulder.
Kohlenstoff	50,7	50,5	49,9
Wasserstoff	6,6	6,6	6,7
Stickstoff	15,1	—	15,1
Sauerstoff und Schwefel	—	—	—

Der Schwefelgehalt wurde bis jetzt noch nicht quantitativ bestimmt.

Mulder hat später angeführt, dass diese Stoffe Ammoniak enthalten, welches durch verdünnte Kalilauge ausgetrieben werden könne. Für den von Ammoniak befreiten Körper, der aber nicht analysirt wurde, nimmt er die Formel $C_{36}H_{26}N_4O_{14}$ an, welche von der des hypothetischen Proteïns um — HO und + 3 O differirt, wonach der Körper als Trioxyproteïn bezeichnet wird.

Beim stärkeren Erhitzen für sich schmelzen die Blutbilder unter Zersetzung, sie blähen sich auf und entwickeln viele gasförmige und flüssige Producte, während eine stickstoffhaltende Kohle zurückbleibt. Unter den flüchtigen Producten sind Wasser, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, organische Basen, Blausäure, Brandöle, Brandharze zu erwähnen; das Gemenge der verschiedenen Oele, welches aus allen stickstoffhaltigen Thiersubstanzen, wesentlich von derselben Beschaffenheit, erhalten wird, nennt man Thieröl (s. d. Art.).

2. Verwandlungen durch Alkalien. a. Durch verdünnte Kalilauge. Wie erwähnt, lösen sich alle Blutbilder, auch im coagulirten Zustande, in verdünnter Kalilauge auf, besonders leicht bei gelindem Erwärmen. Neutralisirt man die nicht erwärmte Lösung mit einer Säure, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der von dem zur Lösung angewendeten Körper im coagulirten Zustande nicht zu unterscheiden ist. Bei dieser Auflösung bildet sich kein Schwefelkalium. Erhitzt man dagegen die Lösung zum Kochen, so bildet sich Schwefelkalium, es tritt Ammoniak aus, und der bei der Neutralisation mit Säuren entstehende Niederschlag scheint mit dem ursprünglichen Stoff nicht länger identisch zu sein. Eine ähnliche Veränderung findet auch bei längerem Erwärmen der alkalischen Lösung auf 50° bis 60° C. statt, indem auch in diesem Falle auf Zusatz eines Tropfens einer Bleilösung ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 95.

Fällt man nach mehrstündigem Digeriren der Lösung durch Zusatz von Essigsäure, so scheidet sich ein weisser, organischer Körper ab, den Mulder früher für die von Schwefel und Phosphor befreite Grundlage aller Blutbilder hielt, und mit dem Namen Proteïn bezeichnete. Mulder erklärte das Austreten von Schwefel und Phosphor durch die Annahme, dass der Schwefel mit dem Kalium zu Kaliumsulfuret, der Phosphor dagegen mit dem Sauerstoff des Kalis sich zu Phosphorsäure verbände, wobei er keine Rücksicht darauf nahm, dass Schwefel und Phosphor nicht in dem hierzu nöthigen Verhältniss (PS_5) in den Blutbildern von ihm angenommen wurden. Liebig zeigte später, dass der durch Essigsäure erzeugte Niederschlag (das sogenannte Proteïn) stets schwefelhaltig ist, auch wenn sich in der Lösung Schwefelkalium gebildet hat.

Diese Versuche wurden später von Laskowski[1]) fortgesetzt und bestätigt, welcher fand, dass bei fortgesetztem Kochen mit Kali die Menge des gebildeten Schwefelkaliums zunimmt, während dagegen die Menge des durch Essigsäure fällbaren Stoffs sich vermindert, dass aber der Niederschlag immer Schwefel enthält, selbst wenn er durch seine Eigenschaften sich schon als ein weiteres Zersetzungsproduct der Blutbilder charakterisirt.

Nachdem Mulder nochmals den Schwefelgehalt des sogenannten Proteïns übersehen hatte, bestimmte Fleitmann denselben quantitativ und fand, dass er bei Anwendung von Eiweiss dem des ursprünglichen Eiweisses gleich sei, worauf Mulder bei der Wiederholung der Versuche zu demselben Resultate kam.

Zur Darstellung des sogenannten Proteïns schreibt Mulder vor, Albumin, Fibrin oder Caseïn in verdünnter Kalilauge (von $^1/_2$ bis 2 Proc. Kaligehalt) zu lösen, und die Lösung auf dem Sand- oder Wasserbade so lange zu erwärmen, als die Reaction auf Schwefelkalium durch Zusatz von Bleilösung noch intensiver ausfalle, die Flüssigkeit hierauf in flachen Gefässen der Einwirkung der Luft mehrere Tage auszusetzen, und endlich durch Zusatz von Essigsäure das Proteïn auszufällen. Mulder hielt eine längere Einwirkung der Luft deshalb für nothwendig, damit sich kein freier Schwefel aus entstandenem unterschwefeligsauren Salz dem Niederschlage beimenge: man müsse daher abwarten, bis alles unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Salz verwandelt sei. Da es aber gar nicht erwiesen, sondern im Gegentheil sehr unwahrscheinlich ist, dass bei dem Auflösen der Blutbilder in Kalilauge unterschwefligsaures Kali entsteht, so ist ein Aussetzen der Lösung an der Luft wohl überflüssig, und kann gerade die Bildung von unterschwefliger Säure aus dem gebildeten Schwefelkalium, und somit eine mechanische Beimengung von Schwefel zur Folge haben.

Durch Essigsäure tritt die Fällung erst ein, nachdem die Flüssigkeit schon stark sauer reagirt. Der Niederschlag zeigt bei Anwendung verschiedener Blutbilder sowohl hinsichtlich seiner Eigenschaften, als der Zusammensetzung geringe Abweichungen. Das sogenannte Proteïn aus Eiweiss wird als käsiger Niederschlag erhalten, und ist nach dem Trocknen bei 100° C. eine hornartig durchsichtige, harte und spröde Masse von gelblich weisser Farbe. Es wird von Wasser nicht benetzt, wohl aber von Weingeist, worin es in geringer Menge löslich ist. In

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 129.

Essigsäure und Ammoniak löst es sich leicht auf. Das sogenannte Proteïn aus Caseïn scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure als eine im feuchten Zustande klebrige und harzartige Masse ab. Aus Fibrin erhält man das Proteïn in Gestalt von Flocken.

Die Zusammensetzung des sogenannten Proteïns wurde gefunden:

	aus Albumin			
	Dumas u. Cahours.	Scherer.	Fleitmann.	Mulder.
Kohlenstoff	54,4	54,5	54,0	53,6
Wasserstoff	7,1	7,1	7,2	7,0
Stickstoff	15,9	15,7	16,0	15,3 bis 14,0
Sauerstoff }	22,6	22,7	—	—
Schwefel }			1,4 bis 1,5	1,6

	aus Caseïn		aus Fibrin	aus Legumin
	Dumas u. Cahours.	Mulder.	Mulder.	Mulder.
Kohlenstoff	54,3	54,9	53,1	52,9
Wasserstoff	7,1	7,1	6,9	6,9
Stickstoff	15,9	15,8	14,1	15,2
Sauerstoff }	22,7	21,5	25,2	24,5
Schwefel }		0,7	0,7	0,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Diese Zahlen weichen nicht bedeutend von der Zusammensetzung der ursprünglichen Blutbilder ab, ausgenommen hinsichtlich des von Mulder gefundenen Stickstoffgehalts, der jedoch von den übrigen Analytikern nicht unbedeutend höher gefunden wurde. Der Schwefelgehalt des aus Eiweiss dargestellten Proteïns weicht von dem des ursprünglichen Eiweisses nicht bedeutend ab. Nichtsdestoweniger entsteht bei der Behandlung von Eiweiss mit Kali eine ansehnliche Menge von Schwefelkalium. Wenn dieses auf den ersten Anblick unbegreiflich zu sein scheint, so giebt eine genauere Untersuchung des Verhaltens der Blutbilder darüber doch vollkommen Aufschluss. Bei dieser Behandlung findet nämlich nicht nur, wie Mulder früher annahm, ein blosses Austreten von Schwefel, sondern eine vollständige Zersetzung statt, und der durch Fällen mit Essigsäure ausgefällte Stoff stellt nur einen Theil der dabei auftretenden Producte dar. Eine Entwickelung von Ammoniak hierbei ist schon früher, und auch von Mulder beobachtet worden. Durch Ausfällen mit Essigsäure erhält man bei dem Albumin kaum die Hälfte des angewandten Stoffes wieder, das Uebrige bleibt in der Flüssigkeit in Form einer durch Essigsäure nicht fällbaren Verbindung gelöst; die Lösung giebt beim Einleiten von Chlorgas einen Niederschlag. Der durch Essigsäure erhaltene Niederschlag scheint zuletzt auch kein homogener Stoff zu sein. Behandelt man denselben mit kochendem Alkohol, so löst sich ein Theil davon auf, während ein anderer als in Alkohol unlöslich hinterbleibt (Mulder).

Hinsichtlich der Quantität Schwefel, welche bei der Behandlung der Blutbilder mit Kali als Schwefelkalium austritt, zeigen sich bei den verschiedenen Stoffen Unterschiede. Digerirt man dieselben mit verdünnter Kalilauge und Wismuthoxydhydrat, so wird das entstandene Schwefelkalium augenblicklich zersetzt und Schwefelwismuth gebildet,

während der nicht an das Kalium tretende Theil des Schwefels in der organischen Verbindung unverändert bleibt. Setzt man nach längerem Digeriren überschüssige Essigsäure hinzu, so löst sich Alles, mit Ausnahme des Schwefelwismuths auf und die Bestimmung des Schwefelgehalts desselben, durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, giebt die Menge des an das Kalium getretenen Schwefels an. Fleitmann fand folgendes Verhältniss der beiden Schwefelmengen:

	Totaler Schwefelgehalt.	Hiervon ausgetreten als KS.	Schwefelgehalt des sogen. Proteïns.
Blutalbumin	1,3	1,0	Unbestimmt
Fibrin	1,2	0,5	0,7
Globulin	1,2	0,3	Unbestimmt
Caseïn	0,9	0,07	0,7

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass nicht nur die Quantität des Schwefels in den Blutbildern verschieden ist, sondern dass derselbe auch in verschiedener Verbindungsweise darin enthalten ist. Während nämlich ein Theil des Schwefels sich verhält wie der Schwefel im Cystin und bei der Behandlung mit Kali Schwefelkalium bildet (wobei er durch Sauerstoff ersetzt wird), wird ein anderer Theil des Schwefels durch Kali nicht entzogen, und verhält sich in dieser Beziehung wie der Schwefel im Taurin. Das Caseïn enthält fast sämmtlichen Schwefel in letzterer Form, das Blutalbumin den grössten Theil in ersterer Form.

Mulder giebt neuerdings für die Einwirkung des Kalis auf die Blutbilder eine andere Erklärung. Ausgehend von der älteren Hypothese, dass in den Blutbildern eine gemeinsame organische schwefelfreie Gruppe enthalten sei, nimmt er jetzt an, dass dieselbe mit wechselnden Mengen von (hypothetischem) Sulfamid, NH_2S, und (hypothetischem) Phosphamid, NH_2P, in den verschiedenen Blutbildern verbunden sei, und dass bei der Einwirkung des Kalis das Sulfamid sich in unterschweflige Säure und Ammoniak zerlege (und ähnlich das Phosphamid in unterphosphorige Säure und Ammoniak), wobei die unterschweflige Säure mit dem (für sich nicht darstellbaren) Proteïn in Verbindung trete.

Als Gründe zur Stütze der Theorie giebt Mulder Folgendes an. Der Schwefelgehalt der Blutbilder giebt sich durch Erwärmen derselben auf einem Silberblech unter Zusatz von Kali durch Schwärzung des Silbers zu erkennen (es bildet sich nämlich hierbei Schwefelkalium), während das Proteïn unter denselben Umständen keine Schwärzung bewirkt (es bildet sich also kein Schwefelkalium); der Schwefelgehalt des Proteïns müsse also in Form einer Sauerstoffverbindung vorhanden sein. Die oben erwähnten Versuche von Fleitmann scheinen jedoch zu zeigen, dass schon in den ursprünglichen Blutbildern der Schwefel in zweierlei Verbindungsweisen enthalten ist, und dass nur der eine Theil des Schwefels durch Kali entzogen wird, indem sich Schwefelkalium bildet, dass aber zugleich organische Bestandtheile austreten. Wenn die Einwirkung des Kalis auf die Blutbilder wirklich nur darin bestände, dass $2\,NH_2S$ mit $2\,HO$ in $2\,NH_3$ und S_2O_2 verwandelt würde, so könnte gar kein Schwefelkalium sich bilden und die Schwärzung des Silberblechs nicht eintreten.

Mulder nahm nun an, dass in dem sogenannten Proteïn SO vorhanden sei, und er musste hiernach in den Blutbildern $SO + NH_3 - HO = NH_2S$ voraussetzen. Er berechnete die Zusammensetzung des hy-

pothetischen Proteïns, indem er von der Zusammensetzung des Albumins eine dem Schwefelgehalt (und problematischem Phosphorgehalt) desselben entsprechende Menge von NH_2S und NH_2P abzog und den Rest auf 100 Thle. ergänzte. Indem er von dem sogenannten Proteïn den Schwefelgehalt in der Form von SO in ähnlicher Weise in Rechnung brachte, erhielt er annähernd dieselbe Zusammensetzung. Insofern jedoch überhaupt die Zusammensetzung des Proteïns von der des Albumins nicht bedeutend verschieden, der Schwefelgehalt ausserdem nicht beträchtlich ist, und der Gewichtsunterschied zwischen NH_2S und SO für so kleine Grössen auf den Kohlenstoff- und Wassergehalt nur geringen berechneten Einfluss hat, lässt sich diese Uebereinstimmung nicht für die Richtigkeit der Theorie beweisend ansehen. Sollte es sich bestätigen, dass, wie Mulder fand, der Stickstoffgehalt des sogenannten Proteïns wirklich bemerklich kleiner ist, als der Stickstoffgehalt der Blutbilder, während der procentische Gehalt der übrigen Elemente keine entsprechende Veränderung erlitten hat, so würde dies andeuten, dass NH_3 (17 Gewichtstheile) ausgetreten und H_2O_2 (18 Gewichtstheile) eingetreten sind, ähnlich wie dies z. B. bei der Verwandlung des Asparagins in Asparaginsäure stattfindet.

Der Vollständigkeit wegen führen wir die nach Mulder's Ansichten berechnete procentische Zusammensetzung dieser hypothetischen Stoffe an. Die Formel des hypothetischen Proteïns ist nämlich nach Mulder gegenwärtig $C_{36}H_{27}N_4O_{12}$.

	Aeq.	Berechnet.	Eiweiss, reduc. um NH_2S und NH_2P.	Proteïn aus Eiweiss, reduc. um S_2O_2.
Kohlenstoff	36	54,7	55,5	54,9
Wassserstoff	27	6,8	7,1	7,2
Stickstoff	4	14,2	14,4	14,5
Sauerstoff	12	24,3	23,0	23,3

Blutalbumin, reducirt um NH_2S.	Caseïn, reducirt um NH_2S.	Proteïn aus Caseïn, reducirt um S_2O_2.	Proteïn aus Muskelfleisch, reducirt um S_2O_2.	Globulin, reducirt um NH_2S.
55,0	54,8	55,5	55,5	55,8
7,1	7,1	7,2	7,2	6,9
14,8	15,1	16,0	14,5	15,9
23,1	23,0	21,3	22,8	20,4

Fibrin und Legumin, welche beide bei der Analyse weniger Kohlenstoff ergaben, fügen sich der obigen Berechnung nicht; Mulder nimmt daher in diesen Stoffen einen grösseren Gehalt an Sauerstoff an (Proteïnoxyd) und berechnet deren Zusammensetzung nach der Formel $C_{36}H_{27}N_4O_{13}$.

	Aeq.	Berechnet.	Fibrin, reducirt um NH_2S.	Proteïn aus Fibrin, reducirt um S_2O_2.
Kohlenstoff	36	53,6	53,8	53,8
Wasserstoff	27	6,7	6,9	7,0
Stickstoff	4	13,9	14,9	14,3
Sauerstoff	13	25,8	24,4	24,9

	Aeq.	Berechnet	Legumin, reducirt um NH_2S und NH_2P.	Proteïn aus Legumin, reducirt um S_2O_2.
Kohlenstoff	36	53,6	53,5	53,3
Wasserstoff	27	6,7	6,8	7,0
Stickstoff	4	13,9	14,7	15,3
Sauerstoff	13	25,8	25,0	24,4
		100,0	100,0	100,0

Obgleich Mulder diesen Berechnungen den geringsten durch die Analyse gefundenen Stickstoffgehalt zu Grunde legt, verlangt die Formel doch 1 bis $1^1/_2$ Proc. weniger als die Versuche ergaben.

b. Durch concentrirtes Aetzkali. Kocht man die Blutbilder mit concentrirter Kalilauge längere Zeit, so findet eine weitere Zersetzung statt, so dass durch Säuren kein Niederschlag mehr entsteht. Fährt man mit dem Kochen so lange fort, als sich noch Ammoniak entwickelt, neutralisirt sodann mit Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem Alkohol aus, so löst sich darin fast sämmtliche organische Substanz auf. Beim Erkalten scheidet die Lösung Krystalle von Leucin, sowie einen rothbraunen amorphen Stoff ab, der von Mulder Erythroprotid genannt wurde, und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_8NO_5$ entsprach. Dieser Körper sowohl als der im Alkohol gelöst bleibende, durch basisch-essigsaures Bleioxyd abzuscheidende amorphe Stoff, welchen Mulder Protid nannte und durch die Formel $C_{13}H_9NO_4$ ausdrückte, sind nicht hinlänglich charakterisirt und wahrscheinlich Gemenge verschiedener Producte.

Die Zersetzungsproducte der Blutbilder durch Schmelzen mit Kalihydrat sind von Liebig [1]) und von Bopp [2]) zum Theil untersucht worden. Trägt man in schmelzendes Kalihydrat allmälig ein gleiches Gewicht Albumin (oder auch Fibrin oder Caseïn), so entsteht unter Aufschäumen eine heftige Entwickelung von Ammoniak (dem, nach Stenhouse, stets sauerstofffreie organische Basen in geringer Menge beigemengt sind), worauf bald auch Wasserstoff und ein flüchtiger nach Faeces riechender Körper auftreten. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die anfangs dunkelbraungefärbte Masse heller. Sobald sie gelb geworden ist, unterbricht man die Operation durch Zusatz von Wasser, neutralisirt in der Wärme mit Essigsäure, filtrirt und lässt erkalten. Es scheidet sich hierbei Tyrosin in concentrisch gruppirten Nadeln ab, während beim Eindampfen zur Krystallhaut Leucin nebst etwas Tyrosin auskrystallisirt. Behandelt man den Rückstand mit Weingeist, so lösen sich, neben etwas Leucin und essigsaurem Kali, die Kalksalze von Valeriansäure und Buttersäure auf (letztere findet sich nur bei sehr starkem Schmelzen). Fällt man das Kali aus der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure, die überschüssige Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt beim Abdampfen eine neue Menge von Leucin; zuletzt bleibt ein schmieriger Syrup (um so weniger, je weiter das Schmelzen mit Kali fortgesetzt wurde), der keine besonderen Charaktere darbietet. Um die

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 127.
[2]) Ebend. Bd. LXIX, S. 20.

Valeriansäure oder Buttersäure aus der Verbindung mit Kali abzuscheiden, löst man sie in Wasser und destillirt nach Zusatz von überschüssiger Weinsäure. Das Destillat wird nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Phosphorsäure destillirt, wobei die fetten Säuren als Oeltropfen übergehen und auf die bekannte Weise (durch theilweise Sättigung mit Kali) getrennt werden können.

3. Verwandlungen durch Säuren. a. Durch Schwefelsäure. Werden die getrockneten Blutbilder mit Schwefelsäurehydrat einige Stunden in Berührung gelassen, so quellen sie gallertartig auf; auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein weisser fester Körper nieder, der anfangs mit Wasser, später mit Alkohol ausgewaschen wird, er enthält Schwefelsäure. Mulder fand die Zusammensetzung dieser Verbindungen:

	Albuminsulfat.	Globulinsulfat.	Caseïnsulfat.	Proteïnsulfat.
Kohlenstoff	50,0	—	—	51,8
Wasserstoff	6,9	—	—	6,5
Stickstoff	14,9	—	—	—
Sauerstoff } Schwefel }	19,8	—	—	—
Schwefelsäure	8,3	8,63	8,45	5,0

Durch Fällen der essigsauren Albuminlösung mit Schwefelsäure erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol 50,6 Proc. Kohlenstoff, 6,7 Proc. Wasserstoff und 4,2 Proc. Schwefelsäure enthält.

Der durch Salzsäure in einer Albuminlösung erhaltene Niederschlag löst sich beim Auswaschen mit Wasser auf; nach dem Auswaschen mit Alkohol enthält er eine kleine Menge von Salzsäure (3,8 Proc. nach Mulder).

Beim Kochen der Blutbilder mit verdünnter Schwefelsäure findet Auflösung und weitergehende Zersetzung statt. Bei längerem Kochen färbt sich die Lösung violett oder blau, und bei Luftzutritt geht diese Farbe allmälig in braun über. Mulder hat früher angegeben, dass hierbei nur Humussäure und Ammoniak gebildet werde, was durch Bopp widerlegt wurde. Nimmt man auf 1 Thl. trockener Substanz 3 bis 4 Thle. Schwefelsäurehydrat und 12 Thle. Wasser, und kocht in flachen Schalen unter zeitweiser Erneuerung des verdampften Wassers 24 Stunden lang, setzt hierauf überschüssige Kalkmilch zu und treibt das Ammoniak durch Kochen aus, so erhält man durch Filtration eine klare Flüssigkeit, während ein brauner huminartiger Körper bei dem Kalk zurückbleibt. Aus dem Filtrat schlägt man durch verdünnte Schwefelsäure den in ziemlich bedeutender Menge gelösten Kalk nieder, fällt die gelöste Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und erhält hierauf beim Abdampfen eine braune extractartige Masse, welche beim ruhigen Stehen sich mit zahlreichen Krystallen erfüllt. Bei der Behandlung mit Weingeist hinterbleiben Leucin und Tyrosin, während die syrupartige Masse sich löst. Die alkoholische Lösung scheidet beim Verdunsten und Stehen abermals Krystalle aus, die durch rasches Abwaschen mit kaltem Wasser sich von dem syrupartigen Körper trennen lassen. Neben etwas Leucin bestehen die Krystalle hauptsächlich aus einem noch nicht benann-

ten Körper[1]), der aus Weingeist in voluminösen Nadeln krystallisirt, beim Erhitzen in baumwollartigen Flocken sublimirt, in Wasser, Salzsäure und Kali schwer löslich, in absolutem Alkohol aber leicht löslich ist, und durch diese Eigenschaften von Leucin und Tyrosin leicht unterschieden werden kann. Die syrupartige Masse, welche auf die angegebene Weise von den Krystallen getrennt wurde, besitzt einen süssen Geschmack (von Glycocoll herrührend?); mit Hefe versetzt, geht sie nicht in Gährung über. Beim Kochen derselben mit Kali bildet sich Schwefelkalium. Sie löst Kalk, Bleioxyd und Kupferoxyd mit Leichtigkeit auf, letzteres mit gesättigt blaugrüner Farbe. Beim Eindampfen der Kupferlösung bleibt eine leicht pulverisirbare Masse, die sich unter Hinterlassung von Leucin-Kupferoxyd in Alkohol auflöst. Es gelang nicht die darin enthaltenen Stoffe in reinem Zustande darzustellen.

b. Verwandlungen durch Salzsäure. In Rochleder's Laboratorium hat Mayer[2]) die Producte untersucht, welche das Eiweiss bei der Behandlung mit mässig erwärmter Salzsäure liefert. Uncoagulirtes, filtrirtes Eiweiss wurde mit 1 Vol. Salzsäure und 5 Vol. Wasser übergossen einige Stunden auf 80° C. erhitzt, wobei ein Theil gelöst, ein anderer als gelatinöser Niederschlag erhalten wurde. Letzterer löste sich in warmem Wasser, wurde aber durch Zusatz von Salzsäure wieder in gelatinösen Flocken gefällt. Beim Erkalten gesteht die wässerige Lösung zu einer zitternden Gallerte. Den Analysen zufolge enthält derselbe nach dem Auswaschen mit Weingeist: 51,8 bis 52,0 Proc. Kohlenstoff, 7,3 bis 7,6 Proc. Wasserstoff, 12,9 Proc. Stickstoff und 1,4 Proc. Schwefel.

Obgleich diese Zahlen bedeutend von der Zusammensetzung des Chondrins abweichen und, mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, näher mit denen der ursprünglichen Blutbilder übereinstimmen, vermuthet Rochleder, dass das Product Chondrin sei, da es mit denselben Reagentien wie letzteres Niederschläge gebe.

In der von dem obigen Körper getrennten Lösung wurde weder Leucin noch Tyrosin gefunden, dagegen gelang es in folgender Weise eine stickstoffhaltige, schwefelfreie Säure abzuscheiden. Die Salzsäure wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, von dem Niederschlage abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, wodurch ein Bleisalz niederfiel, welches mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. In dem Filtrat von dem Schwefelblei war eine Säure enthalten (Spuren von Salzsäure wurden durch Silberoxyd entfernt), welche mit Magnesia gesättigt wurde. Die Lösung verdampfte Mayer zur Trockne und analysirte den anfangs zähen, zuletzt harten und spröden Rückstand. Er enthielt 41,2 Proc. Kohlenstoff, 6,1 Proc. Wasserstoff, 11,3 Proc. Stickstoff und 11,8 Proc. Magnesia, woraus Rochleder die höchst unwahrscheinliche Formel $4 MgO + C_{52} H_{45} N_6 O_{29}$ berechnet.

Ausserdem wurde die Bildung von Ammoniak und einer kleinen Menge einer flüchtigen fetten Säure beobachtet.

Bei längerer Einwirkung von Wasser, das mit $^1/_{2000}$ Salzsäure versetzt ist, löst sich Thierfibrin, nachdem es zuerst gallertartig geworden ist, fast vollständig auf; Bouchardat[3]) nennt den gelösten

[1]) Schlossberger hat kürzlich dafür den Namen Leucosin vorgeschlagen.
[2]) Journ. für prakt. Chemie Bd. LXXIV, S. 406.
[3]) Compt. rend. T. XIV, p. 962.

Theil Albuminose den ungelösten Epidermose; die von einer geringen Menge fettiger Substanz getrübte Flüssigkeit gerinnt auf Zusatz von Kochsalz-, Salpeter, oder Glaubersalzlösung zu einer käse- oder eiweissartigen Masse, welche mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen werden kann. Der Niederschlag enthält nach Liebig's[1]) Versuchen allen Schwefel, sowie allen phosphorsauren Kalk, der im Fibrin enthalten war, kann also nicht Proteïnbioxyd sein, wie Mulder[2]) annahm, der nach Baumhauer's Analyse ihm die Formel $C_{40}H_{31}N_5O_{14}$ gab. Weizenkleber, Albumin des Blutes wie des Eiweisses und Caseïn geben nach Bouchardat mit verdünnter Salzsäure ebenfalls den von ihm Albuminose genannten Körper.

4. Verwandlungen durch Salpetersäure. Alle Blutbilder geben, wenn man sie mit mässig verdünnter Salpetersäure digerirt, unter theilweiser Lösung, einen in Wasser unlöslichen gelben Rückstand, welchen Mulder Xanthoproteïnsäure genannt hat. Nach van der Pant digerirt man zur Darstellung dieser Säure die getrockneten und fein zerriebenen Blutbilder mit einer Mischung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure und 2 Thln. Wasser 6 bis 7 Tage lang, setzt hierauf viel Wasser zu und wäscht damit aus. Der Rückstand ist amorph, gelb gefärbt, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien, Kalk- und Barytwasser lösen ihn mit rothbrauner Farbe auf. Die meisten Metalloxyde fällen aus diesen Lösungen amorphe Verbindungen der Xanthoproteïnsäure mit dem angewandten Metalloxyd aus. Die Xanthoproteïnsäure zeigt die den unveränderten Blutbildern, sowie dem Proteïn zukommenden Reactionen nicht mehr und ist ohne Zweifel eine Nitroverbindung. Ihre Zusammensetzung wurde nach dem Trocknen bei 130° bis 140° C. gefunden:

	aus Eiweiss		aus Fibrin	aus Caseïn	aus Proteïn
	Mulder	v. d. Pant	v. d. Pant	v. d. Pant	v. d. Pant
Kohlenstoff . .	50,2 bis 51,4	50,2	49,2	50,6	50,8
Wasserstoff . .	6,5 » 6,7	6,4	6,2	6,3	6,6
Stickstoff . . .	13,0 » 14,2	14,8	14,8	14,4	14,8
Sauerstoff . . .	— —	27,4	28,5	27,6	26,3
Schwefel . . .	— —	1,1	0,9	0,9	1,5
Asche	— —	0,1	0,4	0,2	—
		100,0	100,0	100,0	100,0

Leitet man Chlorgas in eine Lösung der Säure in Ammoniak, so schlägt sich ein chlorhaltiger gelber Stoff nieder.

Die Lösung der Säure in Ammoniak verliert beim Eindampfen das Ammoniak zum Theil, vollständig aber beim Erhitzen des Rückstandes auf 130° C.

Eine Barytverbindung erhielt van der Pant durch Auflösen der Säure in überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen der von dem Niederschlage abfiltrirten kastanienbraunen Lösung zur Trockne. Die Zusammensetzung des bei 130° C. getrockneten Rückstandes wurde gefunden:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 129.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 320.

	aus Eiweiss	aus Proteïn
Kohlenstoff	45,1	45,6
Wasserstoff	5,4	5,2
Stickstoff	12,6	12,7
Sauerstoff und Schwefel	—	—
Baryt	13,1	12,7

Mulder hatte früher in einem ähnlichen Barytsalze 16,1 Proc. Baryt gefunden.

Durch Fällen der Lösung von Xanthoproteïnsäure in Ammoniak (nachdem diese zuvor zum Syrup eingedampft und mit Wasser verdünnt worden) mit essigsaurem Bleioxyd erhielt v. d. Pant einen gelben Niederschlag, der 14 Proc. Bleioxyd enthielt; Mulder hatte früher 12,3 Proc. Bleioxyd gefunden. In der auf gleiche Weise dargestellten Kupferverbindung fand v. d. Pant 11,9 bis 12,3 Proc. Kupferoxyd.

Mulder nimmt an, dass die Xanthoproteïnsäure unverändertes Proteïn mit salpetriger Säure und wechselnden Mengen von unterschwefliger Säure verbunden enthalte. Frei von Schwefel gedacht, giebt er ihr die Formel $2 (C_{36} H_{27} N_4 O_{12}) + N O_3$.

Obgleich wohl der als Xanthoproteïnsäure bezeichnete Körper sowohl für sich als auch in seinen Verbindungen ähnliche Zusammensetzung zeigt, so sind doch Unterschiede nicht zu verkennen, wenn derselbe aus verschiedenen Blutbildern bereitet wurde, und diese Differenzen weisen entweder auf Verunreinigung eines wesentlich identischen Körpers oder auf wirkliche Verschiedenheit des Nitrokörpers hin.

5. Verwandlung durch Chlor. Leitet man einen Strom von Chlorgas in die Lösung der Blutbilder, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, welcher Chlor als Bestandtheil enthält. Aus einer Eiweisslösung erhielt Mulder einen solchen Niederschlag, der, zuerst auf Silberblech mit Kalihydrat erhitzt, dieses schwärzte, nach längerer Einwirkung von Chlorgas aber diese Reaction von Schwefel nicht mehr zeigte. In Wasser vertheiltes Fibrin wird beim Einleiten von Chlorgas erst gallertartig, später verwandelt es sich in hellgelbe Flocken. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge in 100 Thln. ist nach Mulder:

	aus Albumin			
	über Schwefels. getrocknet.	bei 100°C. getrocknet.	aus Fibrin	aus Caseïn
Kohlenstoff	46,3	47,7	47,9	48,0
Wasserstoff	6,2	6,2	6,2	6,4
Stickstoff	13,3	13,9	—	—
Sauerstoff	26,3	—	—	—
Schwefel	1,3	—	—	—
Chlor	6,6	6,7 bis 7,0	6,9	7,3

Nachdem der Niederschlag in Wasser suspendirt 8 Tage lang mit Chlor in Berührung gewesen war, enthielt derselbe weit mehr Chlor; nach dem Trocknen über Schwefelsäure war seine Zusammensetzung:

	aus Eiweiss	aus Fibrin
Kohlenstoff	42,4 bis 42,7	42,0
Wasserstoff	5,3 » 5,4	5,2
Stickstoff	10,0 » 10,3	11,1
Sauerstoff	27,0	27,1
Schwefel	1,3	0,8
Chlor	14,0	13,8
	100,0	100,0

Beim Erwärmen auf 100° C. verlieren letztere Niederschläge fast die Hälfte ihres Chlorgehalts und erleiden dabei unter Färbung eine weitere Zersetzung.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Niederschläge mit der der ursprünglichen Blutbilder, so sieht man, dass ausser Chlor auch Sauerstoff eingetreten ist. Die Flüssigkeit, aus welcher der Niederschlag (bei Anwendung von Eiweiss) sich abgeschieden hat, enthält nach den neueren Angaben Mulder's nur Salmiak und eine der Löslichkeit der Chlorverbindung entsprechende geringe Menge derselben. Mulder nimmt hiernach an, dass die ersten Niederschläge, welche die Schwefelreaction auf Silberblech zeigen, durch blosse Vereinigung des angewandten Blutbilders mit chloriger Säure ($Cl\,O_3$), zum Theil unter Austreten von Wasser entstanden seien; in den zweiten längere Zeit mit Chlor behandelten Niederschlägen sei das Sulfamid in Ammoniak und unterschweflige Säure verwandelt, welche letztere mit dem Proteïn in Verbindung die doppelte Menge chloriger Säure aufgenommen habe. Die Annahme von chloriger Säure in diesen Verbindungen wird durch kein Factum gestützt, ausser durch den erhöhten Sauerstoffgehalt derselben, und de Vry hat ausserdem gezeigt, dass chlorige Säure keinen Niederschlag mit Eiweiss giebt. Es lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass das Chlor gegen die Blutbilder sich in derselben Weise verhalten wird, wie gegen andere organische Stoffe; es wird also das darin enthaltene Chlor als Substitut für Wasserstoff aufgenommen worden sein, und da der Sauerstoffgehalt erhöht ist, so wird gleichzeitig eine Oxydation oder eine blosse Aufnahme von Wasser stattgefunden haben. Während Mulder annimmt, dass die Differenz zwischen der ursprünglichen und der chlorhaltigen Verbindung durch $Cl\,O_3 - HO = Cl\,O_2 - H$ ausgedrückt sei, stimmen die Resultate der Analysen weit besser mit der Differenz $Cl - H + H_2\,O_2 = Cl\,O_2 + H$, da nach Mulder's Annahme die Analysen einen Ueberschuss von 0,6 Proc. Wasserstoff ergeben hätten. Was die durch längere Behandlung mit Chlor entstandenen Körper betrifft, so zeigt ihr bedeutend verminderter Stickstoffgehalt eine weiter gegangene Zersetzung an.

Bei der Behandlung dieser Stoffe mit wässerigem Ammoniak tritt der Chlorgehalt in Form von Salzsäure aus. Das hierbei auftretende sogenannte Oxyproteïn haben wir schon früher (S. 153) beschrieben. Mulder nimmt an, dass sich hierbei Stickstoff entwickele, der Sauerstoff aber in Verbindung mit dem Proteïn bleibe, also



$$3\,(Pr + Cl\,O_3) + NH_3 = 3\,(Pr + O_3) + 3\,H\,Cl + N.$$

Viel wahrscheinlicher ist es aber, dass die gechlorten Stoffe Chlor gegen Sauerstoff auswechseln, ähnlich wie die Chloressigsäure in

Glycolsäure (oder Glycocoll) bei der Behandlung mit Ammoniak oder Alkalien übergeht.

6. Verwandlung durch die Mischung von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser). Während bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure die Blutbilder sich völlig lösen, findet bei der Einwirkung der Mischung von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. concentrirter Salzsäure keine völlige Lösung statt, sondern es bleibt nach stattgefundenem heftigem Aufschäumen eine gelbe, wachsartig zähe, leicht in Weingeist, nicht in Wasser lösliche Materie, die etwa $^1/_3$ von dem Gewicht des ursprünglichen Blutbilders beträgt. Sie ist von der Xanthoproteïnsäure wesentlich verschieden, enthält jedoch wie letztere die Elemente der Salpetersäure und kein Chlor.

Mühlhäuser hat die bei der Einwirkung von Königswasser entstehenden Producte einer ausführlichen Untersuchung unterworfen; wobei er folgendes Verfahren befolgte. Irgend ein Blutbilder (Eiweiss, Kleber oder Muskelfleisch) wird unter Erwärmen in rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung, nöthigenfalls unter Wasserzusatz, filtrirt. Sie wird in einer Retorte noch warm mit ihrem halben Volumen Salzsäure gemischt und destillirt.

Mit den sauren Dämpfen geht hierbei ein sehr flüchtiger Körper in weisslichen Tröpfchen über, der sich allmälig als schwere, gelbliche oder farblose Oelschicht unter der wässerigen Flüssigkeit absetzt. Beim Erkalten des Retorteninhalts scheidet sich eine klare, wasserhelle, syrupartige Masse auf dem Boden aus, welche auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrt. Wir wollen zuerst das flüchtige Product und hierauf die im Rückstand enthaltenen Stoffe näher beschreiben.

Chlorazol nennt Mühlhäuser das schwere Oel, das sich in der Vorlage ansammelt. Es ist kaum gelblich gefärbt, ziemlich dünnflüssig, von äusserst heftigem Geruch und stark saurer Reaction; specif. Gewicht = 1,555. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol. Es lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren, aber nicht für sich; in höherer Temperatur verpufft es mit Heftigkeit.

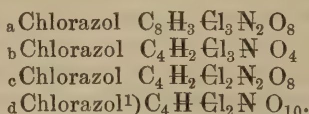
Bei dem Erhitzen des Oels für sich beginnt schon bei 104° C. die Zersetzung, welche sich durch Auftreten rother Dämpfe zu erkennen giebt. Später destillirt ein dem ursprünglichen ähnliches Oel über, das bei 140° C. siedet und ein specif. Gewicht von 1,628 hat.

Wenn die nicht flüchtigen Producte der Einwirkung des Königswassers auf Blutbilder, welche wir weiter unten als c und d beschreiben, für sich mit rauchender Salpetersäure behandelt werden, so destilliren dem ersten Chlorazol ähnliche Körper über, deren Zusammensetzung jedoch abweichend gefunden wurde.

In dem Folgenden zeichnen wir mit $_a$Chlorazol das erste Product, mit $_b$Chlorazol das durch Destillation daraus abgeschiedene, mit $_c$und $_d$Chlorazol die aus den nicht flüchtigen Producten c und d dargestellten Producte, deren Zusammensetzung die Analysen in folgender Weise ergaben:

	$_a$Chlorazol.		$_b$Chlorazol.		$_c$Chlorazol.		$_d$Chlorazol.	
Kohlenstoff . .	18,9	19,4	12,8	14,0	12,0	12,8	13,0	13,2
Wasserstoff . .	1,7	2,9	1,2	2,0	1,1	1,1	0,7	0,8
Chlor	40,2	45,0	56,2	56,9	38,4	38,5	36,8	—
Stickstoff . .	11,8	—	—	—	13,1	15,7	10,5	—
Sauerstoff . .	—	—	—	—	—	—	—	—

Die grosse Abweichung der analytischen Resultate von $_a$Chlorazol macht es wahrscheinlich, dass dasselbe ein Gemenge ist, $_c$Chlorazol und $_d$Chlorazol scheinen wesentlich identisch zu sein, obwohl beide kaum völlig rein gewesen sein möchten. Mühlhäuser giebt folgende Formeln für diese Stoffe:



$_a$Chlorazol $C_8 H_3 Cl_3 N_2 O_8$
$_b$Chlorazol $C_4 H_2 Cl_3 N O_4$
$_c$Chlorazol $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_8$
$_d$Chlorazol[1]) $C_4 H Cl_2 N O_{10}$.

Die procentische Berechnung wollen wir zusammenstellen:

Berechnet.		Berechnet.		Berechnet.		Berechnet.	
C_8	19,2	C_4	13,4	C_4	12,7	C_4	12,6
H_3	1,2	H_2	1,1	H_2	1,1	H	0,5
Cl_3	42,7	Cl_3	59,7	Cl_2	37,6	Cl_2	37,4
N_2	11,2	N	7,8	N_2	14,8	N	7,3
O_8	25,7	O_4	17,8	O_8	33,8	O_{10}	42,2
	100,0		100,0		100,0		100,0

Wenn wir die Formeln $C_4 H_2 Cl_3 (NO_4)$ und $C_4 H_2 Cl_2 (N_2 O_8)$ als richtig annehmen dürfen, so sind diese Körper homolog mit dem Chlorpikrin, $C_2 Cl_3 N O_4$, und ähnlichen Producten wie $C_2 Cl_2 N_2 O_8$, namentlich auch mit der Nitrocholsäure, welche Redtenbacher durch Behandlung der Choloïdinsäure mit Salpetersäure darstellte, und welche neueren Versuchen zufolge mit dem Trinitroform Schischkoff's $C_2 (NO_4)_3 H$ identisch ist.

Die nicht flüchtigen Producte der Zersetzung der Blutbilder mit Königswasser trennte Mühlhäuser in folgender Weise. Beim Erkalten des Retorteninhalts scheidet sich eine klare wasserhelle Masse aus, deren Menge auf Zusatz von Wasser zunimmt. Die darüberstehende saure Flüssigkeit scheidet beim Eindampfen Krystalle von Oxalsäure sowie krystallinische Krusten von Fumarsäure aus, die durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Erkalten zu trennen sind, wobei die schwerer lösliche Fumarsäure zuerst auskrystallisirt. Die Identität der Fumarsäure wurde durch die Analyse der freien Säure und des Silbersalzes constatirt.

Der in der Retorte abgeschiedene wasserhelle Körper c wird gereinigt, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, worin er nur wenig löslich ist, und stellt dann eine an der Luft leicht röthlich oder bräunlich werdende Flüssigkeit dar, von saurer Reaction und der Consistenz des Terpentins. Er besitzt einen angenehmen, bittermandelartigen Geruch und bitteren Geschmack, macht auf Papier Fettflecke und löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Sein specif. Gewicht

---

[1]) Die Formel des dChlorazols ist jedenfalls zu verwerfen, da dieser Körper hiernach völlig von den übrigen Stoffen verschieden wäre, in welchen aller Sauerstoff als NO_4 anzunehmen ist.

ist 1,360. Er ist hygroskopisch und wird durch Wasseraufnahme dünnflüssiger. Beim Erhitzen bräunt er sich, unter Entwickelung eines erst angenehmen, später scharfen Geruchs, und hinterlässt unter Aufblähen, ohne zu verpuffen, eine leicht zu verbrennende Kohle. Er löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Krystallinische Verbindungen desselben liessen sich nicht darstellen.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.				
C_{24}	42,3	40,0	40,7	41,6	42,6	43,6
H_{12}	3,5	4,5	4,7	3,3	5,1	5,3
Cl_3	31,3	34,4	31,9	30,4	32,8	29,2
N	4,1	4,2	4,2	—	—	—
O_8	18,8	—	—	—	—	—

Die abweichenden Zahlenresultate deuten auch hier auf ein Gemenge mehrerer Stoffe hin.

Einen weiteren Körper d erhielt Mühlhäuser aus der sauren Mutterlauge des vorhergehenden Körpers, nachdem sie durch Eindampfen stark concentrirt war, durch Zusatz von Wasser. Unter Entwickelung eines aromatischen Geruchs scheiden sich hierbei braunrothe Tröpfchen ab, die auf dem Boden des Gefässes sich ansammeln. Der so erhaltene Körper ist eine braunrothe Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, besitzt einen starken gewürzigen Geruch und saure Reaction. In Alkohol ist er leicht löslich, wenig in Wasser. In der Kälte wird er undurchsichtig und starr. In Salpetersäure ist er viel löslicher als der Körper c, dem er übrigens sonst ähnlich ist. In Alkalien löst er sich, aber kaum in Ammoniak; Metallsalze geben mit den Lösungen desselben amorphe, sehr gefärbte Niederschläge.

Die Zusammensetzung desselben ist den Analysen zufolge:

	Berechnet.	Gefunden.		
C_{26}	35,6	35,5	35,1	35,4
H_{18}	4,2	4,4	4,4	4,3
Cl_3	24,2	23,4	23,4	—
N	3,1	3,2	—	—
O_{18}	32,8	—	—	—
	100,0			

Sowohl der Körper c als der Körper d geben bei abermaliger Behandlung mit rauchender Salpetersäure flüchtige Producte (nämlich die früher als $_c$Chlorazol und $_d$Chlorazol beschriebenen Körper und ausserdem fette Säuren, worunter besonders Baldriansäure), während der Rückstand in der Retorte Krystalle abscheidet und zuletzt wieder einen dem ursprünglichen ähnlichen Körper hinterlässt. Oxalsäure wird hierbei nicht gebildet.

Löst man den Körper c in dem hundertfachen Gewicht rauchender Salpetersäure und destillirt so lange, als mit der Salpetersäure Chlorazol c übergeht, so scheiden sich beim Erkalten des Retorteninhalts weisse, lockere und seidenglänzende Nadeln aus, die einen angenehmen, der Benzoë ähnlichen Geruch besitzen. Sie sublimiren unverändert, schon merklich bei 100°C., lösen sich leicht in Alkohol, auch in kochendem Wasser, wobei sie zuerst schmelzen. Mit Kali und Natron erhält man krystallinische Salze, die sich leicht gelblich oder röthlich

färben, mit Silberlösung einen amorphen, in verdünnter Lösung gelatinirenden Niederschlag.

Die Zusammensetzung dieser entschiedenen Säure wurde der Formel $C_{14}H_4Cl_2O_6$ entsprechend gefunden, womit auch die Atomgewichtsbestimmungen einzelner Salze nahe übereinstimmen. Ihren Eigenschaften zufolge scheint sie nicht mit der Bichlorsalicylsäure von Cahours identisch, sondern nur isomer zu sein; vielleicht entspricht sie vielmehr der Oxybenzoësäure, deren gechlorte Producte man jedoch nicht untersucht hat.

In der Mutterlauge dieser Krystalle ist in grosser Menge ein dem Körper c sehr ähnlicher Stoff gelöst, der durch weitere Behandlung mit Salpetersäure nicht verändert wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_3Cl_2NO_6$. Nach dem Waschen mit heissem Wasser ist er klar, dickflüssig, schwer löslich in Wasser, leicht in warmer Salpetersäure, sowie in Alkohol und Aether. Er ist nicht flüchtig und entwickelt beim Erhitzen reizend riechende Dämpfe.

Mit Natron und Kali bildet derselbe krystallisirte Salze, mit den übrigen Metalloxyden aber unkrystallinische Massen, welche mehr Base enthielten, als 1 Atom nach obiger Formel entspricht. Der Zusammensetzung, aber nicht den Eigenschaften nach, entspricht dieser Körper der Bichlornitrocarbolsäure Laurent's.

Der Körper d gab bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure, den als $_d$Chlorazol bezeichneten flüchtigen Körper, und ausserdem flüchtige fette Säuren, worunter Baldriansäure, sowie im Rückstande ein krystallinisches und ein ölartiges Product.

Beim Erkalten des Retorteninhalts scheidet sich ein feines, krystallinisches Pulver ab, welches in seinem Verhalten der vorherbeschriebenen krystallinischen Säure ähnlich, aber doch bestimmt davon verschieden ist. Die zweite Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, schwerer löslich in heissem Wasser als ersterer Körper, sehr löslich in Alkohol, woraus sie in weissen, sehr feinen Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in äusserst lockeren Nadeln, unter Entwickelung aromatischer, zum Husten reizender Dämpfe. Die Ausbeute an diesem Stoff ist nur gering.

Die Analysen führten zu einer mit der Formel $C_{16}H_6Cl_2O_4$ übereinstimmenden Zusammensetzung, wonach man die Säure als ein Substitutionsproduct der Toluylsäure oder der anisyligen Säure betrachten könnte.

Der in der Mutterlauge des vorhergehenden Körpers gelöste ölartige Körper wird durch Verdampfen der Salpetersäure und Zusatz von Wasser erhalten. Er gleicht dem Körper d, nur ist er consistenter und lässt sich unverändert (?) destilliren, wobei ein eigenthümlicher Geruch auftritt. Die Analysen führten zu der Formel $C_{24}H_{16}Cl_3NO_{18}$, die für einen unzersetzt flüchtigen Körper zu verwerfen ist. Die Verbindungen desselben mit Basen sind amorph, orange oder braunroth gefärbt, und enthalten fünfmal mehr Base als 1 Aeq. nach obiger Formel verlangt.

Der Schwefel der Blutbilder tritt bei der Zersetzung in der Form von Schwefelsäure aus; offenbar ist ferner der ganze Stickstoffgehalt derselben ausgeschieden worden, da in den neugebildeten Producten sämmtlicher Stickstoff in der Form von Untersalpetersäure enthalten ist, wie man daraus schliessen kann, dass dieselben bei dem Glühen mit Natron-Kalk nur geringe Mengen von Ammoniak entwickeln.

7. Verwandlung durch übermangansaures Kali. Werden die Blutbilder in Wasser gelöst oder darin vertheilt, mit übermangansaurem Kali bei gelinder Wärme (40° C.) behandelt, und das bald auftretende freie Alkali von Zeit zu Zeit durch verdünnte Schwefelsäure zum Theil gesättigt, so bildet sich, nach Bechamp's[1]) Angabe, Harnstoff, den man nach stattgefundener Entfärbung auf folgende Weise isoliren könne. Man neutralisirt nach dem Filtriren die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, engt im Wasserbade ein und mischt starken Weingeist zu. Die von dem niederfallenden schwefelsauren Kali und schwefelsaurem Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit wird abermals eingeengt, und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der beim Verdunsten reinen Harnstoff auskrystallisiren lasse. Bei unvolltsändiger Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht neben Harnstoff eine stickstoffhaltige Säure, die mit Kali verbunden, von Alkohol nicht gelöst wird.

Städeler[2]) erhielt bei der Wiederholung dieser Versuche andere Resultate. Aus 6 Grm. trockenem Albumin wurde keine Spur von Harnstoff, aber eine beträchtliche Menge von Benzoësäure erhalten; zur völligen Oxydation wurden hierbei 20 Grm. übermangansaures Kali verbraucht.

8. Verwandlungen durch Einwirkung von Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Durch gleichzeitige Einwirkung von Säuren und Sauerstoff im Entstehungszustande werden die Blutbilder mit Leichtigkeit zersetzt. Guckelberger, der die hierbei auftretenden flüchtigen Producte einer sorgfältigen Untersuchung unterwarf, erhielt bei der Behandlung der Blutbilder mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein (in dem Verhältniss von 1 Thl. trockener Substanz $3^1/_2$ Thl. Schwefelsäurehydrat, 30 Thle. Wasser und 3 Thle. Braunstein) folgende Resultate. Beim Erhitzen der Mischung in einer geräumigen, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte tritt bald ein lebhaftes Aufbrausen ein und es geht eine Flüssigkeit von scharfem, später bittermandelartigem Geruch über, welche durch weisse Flocken getrübt ist. Diese Flüssigkeit enthält ein Gemenge von organischen Säuren und den meisten der dazu gehörigen Aldehyde, welches Gemenge sich durch Neutralisation mit Kalk und abermalige Destillation in zwei Hauptgruppen — saure und nichtsaure Producte — trennen lässt. Die hierbei übergehenden, nichtsauren Producte werden durch wiederholte Rectificationen concentrirt, bis das Destillat sich in zwei Schichten theilt, deren obere durch fractionirte Destillation in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, Propional, $C_6H_6O_2$, Butyral, $C_8H_8O_2$, und Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, getrennt werden kann. Die bei dem Kalk zurückbleibenden Säuren werden durch kohlensaures Natron in Natronsalze übergeführt, und die Säuren theils durch Krystallisation der Salze, theils durch Rectification in freiem Zustande von einander geschieden. Auf diese Weise gelang es Guckelberger als saure Producte Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure und Benzoësäure nachzuweisen. Albumin, Fibrin, Caseïn und Leim liefern bei dieser Behandlung qualitativ die nämlichen Producte, in Betreff ihrer Quantität haben sich aber einige Abweichungen gezeigt. Das Caseïn liefert z. B. am wenigsten

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C., S. 247; Chem. Centralbl. 1857, S. 127.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 251; Chem. Centralbl. 1858, S. 90.

Aldehyd und Essigsäure, mehr schon Albumin und Fibrin, am meisten aber der Leim. Dagegen giebt Caseïn das meiste Bittermandelöl, weniger geben Albumin und Fibrin, am wenigsten der Leim. Das Fibrin unterscheidet sich von den übrigen durch die reichliche Ausbeute an Buttersäure und deren Aldehyd, während der Leim am meisten Valeriansäure giebt.

Der Rückstand in der Retorte enthält neben freier Schwefelsäure und schwefelsaurem Manganoxydul bedeutende Mengen von schwefelsaurem Ammoniak. Auf Zusatz von Kalkhydrat entwickelt er einen deutlichen Geruch nach flüchtigen organischen Basen; andere Producte wurden darin nicht gesucht.

Keller hat diese Versuche mit Weizenkleber wiederholt und im Wesentlichen dieselben Resultate erhalten, mit der Ausnahme, dass er kein Butyral, dagegen Valeral, $C_{10}H_{10}O_2$, erhielt, welches letztere in ähnlicher Weise wie Butyral mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung bildete.

Guckelberger hat auch die Zersetzung der Blutbilder durch eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure studirt. Ein Gewichtstheil des Blutbilders wurde mit 2 Thln. saurem chromsauren Kali, $3^1/_2$ Thln. Schwefelsäurehydrat und 30 Thln. Wasser der Destillation unterworfen. Das Destillat besitzt in diesem Falle einen betäubenden Geruch nach Blausäure; es wurde in ähnlicher Weise, wie vorher angegeben, in saure und nichtsaure Producte getrennt. Letztere bestanden aus Propional (oder Aceton?), Valeronitril und wenig Bittermandelöl; die sauren aus Blausäure (welche zuerst durch Quecksilberoxyd weggenommen wurde), wenig Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure und Spuren von Capronsäure. Ausserdem zeigte sich in geringer Menge ein schweres nach Zimmtöl riechendes Oel. Es fehlen also unter diesen Producten Aldehyd und Butyral, welche bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein auftreten, dagegen finden sich hier zwei neue Producte, Blausäure und Valeronitril. Offenbar wurden im ersten Fall durch die freie Schwefelsäure diese Nitrile in Ameisensäure und Valeriansäure und Ammoniak zersetzt.

Die Beobachtung hat gezeigt, dass die Blutbilder bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein nicht unmittelbar in die vorher erwähnten Producte zerfallen; es geht vielmehr eine Spaltung in Leucin, Tyrosin, Glycocoll (?) und ähnliche Körper einerseits, und andere nicht näher untersuchte stickstofffreie Producte voraus. Liebig hat gezeigt, dass bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein Glycocoll Blausäure, Leucin aber Valeronitril liefert, während Leucin mit Bleihyperoxyd und Wasser vorzugsweise Butyral und Ammoniak giebt.

9. Verwandlungen durch Fäulniss. In Berührung mit Wasser und Luft gehen die Blutbilder bei gewöhnlicher Temperatur leicht in freiwillige Zersetzung über. Diese in allen organischen Wesen vorkommenden Stoffe sind es hauptsächlich, welche zuerst in Fäulniss übergehen, und indem sie die Zersetztung auf die anderen, für sich der Fäulniss nicht leicht fähigen Stoffe übertragen, das Zerfallen derselben veranlassen.

Die bei der Fäulniss der Blutbilder auftretenden Stoffe sind von Iljenko am Caseïn, von Bopp am Albumin, Fibrin und Caseïn studirt

worden. Alle Blutbilder liefern hierbei die nämlichen Producte; Unterschiede in der relativen Menge liessen sich, bei der Unmöglichkeit die einzelnen Producte vollständig zu trennen, nicht wahrnehmen.

Werden die Blutbilder mit der 40- bis 50fachen Wassermenge bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. unter Luftzutritt 5 bis 6 Wochen stehen gelassen, so entsteht eine durch feinen Schlamm getrübte Flüssigkeit, welche den bekannten Fäulnissgeruch in hohem Grade besitzt, Die für sich nicht filtrirbare Flüssigkeit wird durch Zusatz von Kalk soweit geklärt, dass sie colirt werden kann. Destillirt man hierauf die Lösung unter Zusatz von etwas Kalkmilch, so geht neben Ammoniak der Körper über, dem der starke heftige Geruch angehört. Nach mehrmaliger Rectification des Destillates, zuletzt unter Zusatz von Phosphorsäure, scheidet er sich in dem Kühlrohr in Form farbloser Blättchen ab, und aus dem Destillat lässt sich durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung noch mehr davon in zu Gruppen vereinigten Blättchen erhalten. Derselbe zeigt den Geruch faulender Stoffe, sowie den bei dem Schmelzen der Blutbilder mit Kalihydrat auftretenden Geruch, im höchsten Grade. Bei dem Erwärmen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure färben sich die Krystalle anfangs rosenroth, und verwandeln sich später in dunkelbraun gefärbte Oeltröpfchen, welche sich allmälig in der Flüssigkeit lösen. Beim Erwärmen mit Kali entwickelt der Körper einen schwächeren, dem des Anilins nicht unähnlichen Geruch.

Die bei der ersten Destillation zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt, so lange sich noch Gyps ausscheidet und dabei soweit mit Wasser verdünnt, dass die flüchtigen Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation geht hierauf eine bedeutende Menge von flüchtigen Säuren über, unter welchen Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure sich mit Sicherheit erkennen lassen; Propionsäure schien nicht vorhanden zu sein [1]). Nach dem Abdestilliren dieser Säuren wird der Rückstand mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wobei neben schwefelsaurem Bleioxyd sich Flocken abscheiden, die sich zu einer pech- oder pflasterartigen Masse vereinigen. Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus eine braune ölartige Säure, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Die Flüssigkeit, aus welcher die unlöslichen Bleisalze sich abgeschieden haben, liefert nach Entfernung des gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff beim Abdampfen eine syrupartige Masse, die sich bald mit Krystallen von Leucin füllt. Bei der Behandlung mit Weingeist bleibt das Leucin grösstentheils zurück; das in Lösung übergegangene kann durch abermaliges Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol noch erhalten werden. Versetzt man die alkoholische Lösung hierauf mit Aether, so schlägt sich eine schmierige Masse nieder, während der Aether Fett und etwas von der vorher erwähnten öligen Säure gelöst behält. Der durch Aether erhaltene Niederschlag, offenbar ein Gemenge, schmeckt sauer, löst Kalk, Baryt und Bleioxyd auf, und bildet mit letzterem eine in Alkohol zum Theil lösliche Verbindung. Dieser Niederschlag enthält kein Tyrosin, welches jedoch, nach der Behandlung desselben mit kochender verdünnter Schwefelsäure

---

[1]) Nach Brendecke (Archiv. d. Pharm., Bd. LXX, S. 26) bildet sich ausser obigen Säuren zuweilen auch Caprinsäure.

auftritt, und nach Entfernung der Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd und des gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen auskrystallisirt.

Bei der Fäulniss der Blutbilder treten also wesentlich dieselben Stoffe auf, welche bei der Zersetzung derselben mit Säuren oder Kalihydrat entstehen, nämlich Ammoniak, flüchtige fette Säuren, Leucin, Tyrosin (oder ein Tyrosin liefernder Stoff), nicht flüchtige ölartige Säuren und ein krystallinischer Stoff vom Geruch der Faeces. Es sind aber ohne Zweifel noch mehrere bis jetzt noch nicht isolirte Producte darin enthalten; so ist das Käseoxyd, welches Braconnot und Proust aus gefaultem Käse darstellten, wohl dem grössten Theil nach Leucin, enthält aber ausserdem einen schwefelhaltigen Körper beigemengt, so dass der Schwefelgehalt desselben 3 bis 4 Procente betragen kann. Der Schwefelgehalt der Blutbilder entwickelt sich nur zum Theil in der Form von Schwefelammonium, ein anderer Theil bleibt in organischer Verbindung zurück, ohne dass es bis jetzt geglückt wäre, dieselbe zu isoliren.

Das von O. Hesse[1]) neuerdings als Pseudoleucin beschriebene schwefelhaltige Product der Fäulniss von Hefe, welchem er die Formel $C_{36}H_{39}N_3O_{12}S$ giebt, und dessen Eigenschaften wesentlich mit denen des Leucins übereinkommen, ist offenbar gleichfalls nur mit einem schwefelhaltigen Körper in geringer Menge verunreinigtes Leucin. Dividirt man obige Formel durch 3, so erhält man $C_{12}H_{13}NO_4 + {}^1/_3 S$, also die Formel des Leucins und $^1/_3$ Aeq. Schwefel.

Die im Vorhergehenden ausführlich beschriebenen Verwandlungen zeigen, dass die Blutbilder äusserst complexe Verbindungen sind, welche sehr viele nähere Bestandtheile enthalten. Aehnlich wie die Hippursäure als mit Glycocoll gepaarte Benzoësäure sich betrachten lässt, so kann man die Blutbilder als gepaarte Verbindungen von Benzoësäure und fetten Säuren mit Tyrosin, Leucin, Glycocoll und ähnlichen, zum Theil noch nicht näher bekannten stickstoffhaltigen, amidartigen Verbindungen betrachten. Der Typentheorie zufolge wird man dieselben als den gemischten Ammoniak- und Wassertypen angehörig betrachten müssen, ohne dass man jedoch im Stande wäre, die Radicale näher zu bezeichnen. Es ist selbst ungewiss, ob sämmtlicher Stickstoff als Ammoniakstickstoff, oder ob ein Theil desselben als Cyan darin anzunehmen ist. Ohne Zweifel sind es die höchst potenzirten Verbindungen der Natur, deren Zusammensetzung viel verwickelter ist, als die aller bis jetzt künstlich dargestellten Körper. Nehmen wir an, dass die Blutbilder alle demselben Typus angehören, dass dagegen in einzelnen ein Radical vorhanden ist, welches in anderen durch Wasserstoff oder andere Radicale vertreten ist, so hat die grosse Uebereinstimmung derselben im Allgemeinen, sowie die Unterschiede derselben in anderen Beziehungen nichts Auffallendes. Unsere Kenntniss der Constitution dieser wichtigen Körper ist leider noch höchst unbedeutend; aber sie wird keine Fortschritte machen, so lange man die der Erfahrung so sehr widersprechende Proteïntheorie als Leitpunkt für weitere Untersuchungen wählt. *A. S.*

Blutblau oder Hämacyanin, ein nach Lassaigne, Lecanu und nach Sanson im Blut vorkommender blauer Farbstoff, den Fr. Simon

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 34.

u. A. nicht darstellen konnten (s. Blutfarbstoffe und Hämacyanin (Bd. III, S. 756).

Blutbraun oder Hämaphäin s. unter Blutfarbstoffe S. 177.

Blutfarbstoffe. Das Blut der Wirbelthiere enthält einen in den Blutkörperchen eingeschlossenen rothen Farbstoff; in geringerer Menge lassen sich aber aus dem Blut noch andere gefärbte Stoffe darstellen, die man als Hämaphäin (Blutbraun) Hämacyanin (s. d. Art. Bd. III, S. 756) bezeichnet. In dem Blut einzelner wirbellosen Thiere, z. B. *Helix pomatia*, *Limulus Cyclops* u. a. findet sich ein blau gefärbter Stoff, während bei gewissen Seethieren (*Ascidien*) das Blut erst durch Einwirkung der Luft eine blaue Farbe annimmt. Nach den Angaben von Harless und v. Bibra enthält das Blut dieser Thiere an der Stelle von Eisen Kupfer, und der durch Ammoniak in mit Alaun versetztem blauen Blut hervorgebrachte Niederschlag, der den Farbstoff enthält, ist namentlich reich an Kupfer. Der gefärbte kupferhaltige Körper ist übrigens noch nicht isolirt worden (vergl. Art. Blutasche).

Blutroth, Hämatosin, Hämatin. Das in den Blutkügelchen neben einem eiweissartigen Körper (Globulin) vorkommende Blutroth lässt sich nicht ohne wesentliche Veränderung seiner Eigenschaften für sich darstellen. So lange es mit dem löslichen Globulin vermengt ist, kann man es in allen Verhältnissen mit Wasser vermischen. Coagulirt man aber den Eiweisskörper durch Erhitzen zum Kochen, oder durch Zusatz von Säuren, so scheidet sich zugleich das Blutroth ab. Aus dem Niederschlage lässt sich aber durch Behandlung mit säurehaltigem Alkohol ein roth gefärbter Stoff ausziehen und aus der Lösung für sich gewinnen. Zur Darstellung desselben hat Lecanu[1]) folgende Methode angegeben.

Man fügt zu Blut, welches durch Schlagen von Fibrin befreit ist, tropfenweise verdünnte Schwefelsäure, bis es coagulirt ist, setzt etwas Alkohol zu, colirt und presst den Rückstand aus. Man zieht nun denselben mit schwefelsäurehaltigem kochendem Alkohol aus und filtrirt nach dem Erkalten. Die Lösung wird mit Ammoniak versetzt, nach längerem Stehen vom Niederschlag abfiltrirt, die Lösung eingedampft und der hierbei bleibende Rückstand mit Wasser, Alkohol und Aether vollständig ausgezogen.

Eine ähnliche Methode hat Berzelius[2]) angegeben; die von ersterer wesentlich darin abweicht, dass man erst durch Vermischen des Blutes mit dem vierfachen Volumen concentrirter Glaubersalzlösung die Blutkörperchen durch ein Filter abscheidbar macht. Die auf dem Filter gesammelten, mit Glaubersalzlösung gewaschenen Blutkügelchen werden mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, ausgekocht, die Lösung mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt und nach dem Erkalten von dem Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat enthält das Hämatin gelöst, welches durch Eindampfen erhalten und durch Aether von Fett befreit wird.

Nach Wittich[3]) erhält man das Hämatin auf folgende Weise. Defibrinirtes (oder durch Schütteln mit Aether gesättigtes und filtrirtes)

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLV, p. 5; Annal. d. Pharm. Bd. XXVI, S. 76. — [2]) Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. IX, S. 68. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 11; Pharm. Centralbl. 1854, S. 345.

Blut wird mit sehr concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, bis es sich in eine farblose Flüssigkeit und ein Gerinnsel getrennt hat, das man abfiltrirt, bei 50° C. trocknet und mit absolutem Alkohol einige Tage bei mässiger Wärme (unter 50° C.) digerirt. Die abfiltrirte Lösung enthält das Hämatin, das durch Eindampfen erhalten werden kann.

Wird durch Kochen coagulirtes Blut längere Zeit mit kochendem Wasser ausgewaschen, so ist die abfiltrirte Lösung anfangs farblos; nach längerem Auswaschen erscheint, sobald nämlich der grösste Theil der Salze entfernt ist, die ablaufende Flüssigkeit roth gefärbt. Aus dieser Lösung lässt sich der gelöste Farbstoff durch Salzlösungen vollständig fällen. Die Eigenschaften dieses in Wasser löslichen Farbstoffs sind noch nicht näher untersucht.

Das Hämatin wird hierbei als schwarzrothe, etwas metallisch glänzende, geruch- und geschmacklose Masse erhalten, die in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich unlöslich ist. Selbst von verdünnten alkalischen (wässerigen oder alkoholischen) Flüssigkeiten wird es mit blutrother Farbe gelöst; auch mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Alkohol löst es mit braunrother Farbe auf, scheidet es aber beim Vermischen mit Wasser wieder ab. Wässerige Salzsäure oder Schwefelsäure lösen es nicht; Salpetersäure dagegen löst es unter Zersetzung, wobei rothe Dämpfe entweichen, zu einer braunen Flüssigkeit. Durch Chlorwasser wird es in farblose Flocken verwandelt, wobei Eisen in Lösung übergeht.

Es vereinigt sich beim Ueberleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure damit zu einer violettroth gefärbten, in Alkohol mit schön rother Farbe löslichen Verbindung.

Ammoniakgas wird von Hämatin nicht aufgenommen.

Die braunrothe Lösung des Hämatins in schwefelsäurehaltigem Alkohol wird durch Sättigen mit Alkalien blutroth; in durchfallendem Licht erscheint sie in dünnen Schichten saftgrün, in dicken Schichten jedoch roth. Neutralisirt man mit Ammoniak, so tritt die grüne Färbung erst auf Einleiten von Kohlensäure hervor, dagegen wird die Lösung beim Verdünnen mit Wasser dichroistisch.

Die ammoniakalische Lösung des Hämatins ergiebt mit Silber-, Kupfer- und Bleilösungen Niederschläge. In dem mit verdünnter Salpetersäure behandelten Silberniederschlag fand Mulder 15,5 Proc. Silber.

Die Zusammensetzung des Hämatins fand Mulder[1]) im Mittel von 6 Analysen nahe übereinstimmend mit der Formel $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$; nämlich:

	Aeq.	Berechnet	Mulder
Kohlenstoff	44	65,35	64,27
Wasserstoff	22	5,45	5,31
Stickstoff	3	10,40	10,43
Sauerstoff	6	11,88	12,88
Eisen	1	6,93	6,51
		100,00	100,00

Der ansehnliche Eisengehalt, sowie das Verhältniss zwischen den übrigen Elementen, zeigen die völlige Verschiedenheit des Hämatins von den eiweissartigen Körpern.

[1]) Bulletin de Neerl. 1839, p. 75; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 231.

Man kann dem Hämatin den Eisengehalt völlig entziehen, wodurch es in eine gleichfalls roth gefärbte, aber von dem Hämatin völlig verschiedene Substanz übergeht.

Mischt man nämlich Hämatin mit concentrirter Schwefelsäure, und setzt nach längerem Stehen Wasser zu, so bildet sich, nach Mulder's Angabe, unter Entwickelung von Wasserstoffgas (was jedoch nicht erwiesen, sondern höchst unwahrscheinlich ist) ein dunkel gefärbter Niederschlag, der bei wiederholter Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zuletzt frei von Eisen erhalten wird. Nach dem Waschen mit Wasser besitzt es eine dunkelviolette Farbe. Die Zusammensetzung desselben ist, nach Mulder, $C_{44}H_{22}N_3O_6$ (gefunden 69,2 Kohlenstoff und 5,9 Wasserstoff, berechnet 70,2 Kohlenstoff und 5,9 Wasserstoff in 100 Theilen).

Mulder hat die Ansicht ausgesprochen, dass bei dieser Verwandlung nur Eisen austrete, ohne dass die übrigen Elemente eine Veränderung erlitten. Die Formeln der beiden Stoffe sind übrigens unwahrscheinlich, da die analytischen Resultate zu weit von der Berechnung abweichen.

Man hat früher viel darüber gestritten, in welcher Verbindungsweise das Eisen im Blutfarbstoff enthalten sei, und Mulder sprach aus, dass das Eisen darin im metallischen Zustande vorkomme. Diese Ansicht entspricht ganz der in der älteren Proteïntheorie Mulder's sich geltend machenden Anschauung, dass der Schwefel nur lose an das Proteïn geknüpft sei und gegen Kali sich wie freier Schwefel verhalte. Solche Streitfragen gehören jedoch einer früheren Periode an; denn obgleich nach dem jetzigen Zustande der Chemie die Frage wohl eine Bedeutung hat, ob Eisen, wie im Eisenchlorür, mit dem Aequivalent 28 oder, wie im Eisenchlorid, mit dem Aequivalent 18,7 in einer Verbindung vorkomme, so wird man doch der Ansicht, dass metallisches Eisen ein Bestandtheil einer chemischen Verbindung sei, keinen Sinn unterlegen können. Die angeführten Eigenschaften des Blutfarbstoffs zeigen, dass das Eisen darin sich nicht gegen andere Metalle durch doppelte Zersetzung austauschen lässt, in welcher Beziehung es sich wie das Eisen der Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen verhält. Durch Schwefelalkalimetalle lässt sich übrigens das Eisen allmälig als Schwefeleisen ausfällen.

Von den übrigen Verwandlungen des Hämatins ist wenig bekannt.

Der durch Einleiten von Chlorgas in eine Mischung von Hämatin und Wasser erhaltene farblose eisenfreie Körper zeichnet sich durch einen beträchtlichen Gehalt an Chlor (29,3 Proc.) aus. Mulder gab ihm die Formel $C_{44}H_{22}N_3O_6 + 6\,ClO_3$, indem er, ähnlich wie in den chlorhaltigen Zersetzungsproducten der Eiweisskörper, chlorige Säure als Bestandtheil annahm.

Leyer und Köller[1]) erhielten durch Kochen von Hämatin mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Tyrosin und Leucin. Nach einer vorläufigen Angabe von C. G. Lehmann[2]) soll der Farbstoff des Blutes sich krystallinisch darstellen lassen, und in diesem Zustand in Alkohol gelöst, mit Salpetersäure gekocht, unter Verlust alles Stickstoffs in eine stickstofffreie Säure und eine andere Substanz über-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 337; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 273. — [2]) Compt. rend. T. XL, p. 774.

gehen, welche mit Hefe zusammengebracht in Alkohol und Kohlensäure zerfalle und das Kupferoxyd in alkalischen Lösungen wie Zucker reducire.

Die Verwandlung des Hämatins im thierischen Organismus ist nicht bekannt; unter gewissen Umständen geht es jedoch in einen krystallinischen gefärbten Stoff, das Hämatoïdin, über.

Hämatoïdin. Dieser zuerst von Virchow genauer charakterisirte krystallinische Körper findet sich sehr häufig, wo Blut längere Zeit, ausserhalb der Blutgefässe, in dem thierischen Körper stagnirt. In diesen Extravasaten bildet es sich nach Verlauf von 18 bis 21 Tagen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass es aus dem Hämatin entsteht, obwohl die Verwandlung bis jetzt nicht künstlich bewirkt werden konnte.

Von der Gegenwart des Hämatoïdins in Extravasaten überzeugt man sich am besten durch das Mikroskop; die Gewinnung desselben muss in mechanischer Trennung von beigemengten in Aether, Alkohol und Wasser unlöslichen Stoffen bestehen, da das Hämatoïdin darin unlöslich ist, und aus seinen Lösungen in Alkalien oder Säuren nicht wieder erhalten werden kann.

Robin[1]) fand einmal in einer Lebercyste eine bedeutende Menge (3 Grm.) Hämatoïdin ausgeschieden. Es bildete harte, zerbrechliche Nadeln und schiefrhombische Prismen von 118° und 62°, die eine lebhaft orangerothe Farbe besassen. Es ist, wie erwähnt, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, flüchtigen Oelen und in Essigsäure. Es löst sich leicht mit rother Farbe in Ammoniak, doch wird die Lösung bald gelb, zuletzt braun. Kaustisches Kali macht die Krystalle aufschwellen und löst sie allmälig; durch Zusatz von Essigsäure entsteht hierauf keine Fällung (Robin). Concentrirte Schwefelsäure macht die scharfen Contouren der Krystalle verschwinden, und veranlasst einen Farbenwechsel, der von Braunroth in Grün, Blau, Rosa und zuletzt in ein schmutziges Gelb übergeht, wobei allmälig Lösung erfolgt (Virchow). In Salpetersäure löst es sich mit dunkelrother, in Salzsäure in geringer Menge mit gelber Färbung (Robin).

Die Zusammensetzung des Hämatoïdins wurde von Robin und Riche ermittelt; sie fanden in demselben nur Spuren von Aschenbestandtheilen, namentlich Eisen und Alkalisalze. Aus der Analyse leiteten sie die Formel $C_{14}H_9NO_3$ ab;

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	65,05	65,85	64,12
Wasserstoff	6,37	6,47	6,87
Stickstoff	10,51	—	10,69
Sauerstoff	—	—	18,32
			100,00

Diese Formel hat gar keine Berechtigung, indem sie sich von den gefundenen Resultaten weit entfernt, und der Bemerkung von Robin, dass hiernach das Hämatoïdin aus dem Hämatin durch Austreten von Eisen und Eintreten von Wasser entstehe, fehlt jede Stütze.

Verdeil und Dollfus[2]) geben an, dass sie auf folgende Weise

---

[1]) Compt. rend. T. XLI. p. 506; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 161; Pharm. Centralbl. 1855, S. 866. — [2]) Compt. rend. T. XXX, p. 657; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 214.

aus Ochsenblut Krystalle erhielten, welche dem Hämatoïdin ähnlich waren. Durch Erhitzen coagulirtes Blut wird filtrirt, die Lösung zum Syrup verdampft und mit Alkohol versetzt; die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird wieder stark concentrirt und kalt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf auf der Oberfläche derselben Fettkügelchen, und zuweilen rothe Krystalle von der Form des Hämatoïdins, sich abscheiden.

Hämin nennt Teichmann[1]) eine krystallisirte, intensiv roth gefärbte Substanz, welche man auf verschiedene Weise aus den Blutkügelchen darstellen kann, deren Isolirung aber bis jetzt noch Schwierigkeiten hat. Man erhält diese Krystalle sofort, sobald frisches oder auch gekochtes Blut mit concentrirter Essigsäure versetzt wird. Die Krystallbildung findet jedoch nicht statt, wenn man das durch Kochen coagulirte Blut erst mit Wasser auswäscht und hierauf Essigsäure zufügt; in diesem Falle entstehen die Krystalle erst, wenn man zuerst ein neutrales Salz und hierauf Essigsäure zusetzt. Das nach Lecanu's oder Berzelius' Verfahren dargestellte Hämatin lässt sich auf diese Weise nicht zum Krystallisiren bringen.

Die Zusammensetzung des Hämins ist bis jetzt noch nicht bekannt.

Hämaphäin oder Blutbraun nennt Simon[2]) einen von ihm aus Blut dargestellten braunen Körper, der wahrscheinlich nur ein Zersetzungsproduct des Hämatins ist. Auch Sanson hat einen ähnlich gefärbten Körper aus dem Blut durch aufeinander folgende Behandlung mit Alkohol und Wasser erhalten.

Simon wendete folgendes Verfahren an. Getrocknetes Blut wurde wiederholt mit kochendem Wasser, mit warmem Aether und zuletzt mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, und letztere Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit weingeistigem Ammoniak ausgezogen, die Lösung wieder eingetrocknet, der Rückstand mit Aether extrahirt und wiederholt mit Wasser ausgezogen, worin das Blutbraun sich löst. Um es von noch immer beigemengtem Hämatin zu befreien, soll es, nach dem Eintrocknen mit kochendem Alkohol in Lösung übergeführt, durch Eindampfen wieder abgeschieden, nochmals in kaltem Alkohol gelöst und durch Verdunsten im Wasserbade in reinem (?) Zustande erhalten werden.

Man erhält so eine braune, schwer zerreibliche Masse, die schon in kaltem Alkohol mit braunrother Farbe, in Wasser aber weniger und ebenso in Aether löslich ist. Es schmilzt nicht beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Asche zu hinterlassen. Die Lösung desselben in verdünntem Weingeist giebt mit Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxydul- und Silbersalzen braune Niederschläge. *A. S.*

Blutflecken, Erkennung derselben[3]). Die Entscheidung der Frage, ob gewisse Flecken auf Kleidungsstücken, Wäsche, auf Holz und Metall u. s. w. von Blut herrühren, ist für die Feststellung des

---

[1]) Pfeufer u. Henle's Zeitschr. f. rat. Medic. Bd. III, S. 357 u. Bd. VIII, S. 141. — [2]) Medicin. Chem. Bd. I, S. 328.

[3]) H. Rose, Casper's Vierteljahrschr. Bd. IV; Jahrb. d. Pharm. Bd. I, S. 365, u. Jahrsber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 754. — H. Zollikofer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 237, u. Pharm. Centralb. 1855, S. 217. — Löwe, Pharm. Centralbl. 1854, S. 137. — Wicke, ebendas. S. 431.

Thatbestandes bei Criminal-Untersuchungen nicht selten von grosser Wichtigkeit, und wird in solchen forensischen Fällen von dem Chemiker verlangt. Die Lösung dieser Aufgabe kann unter Umständen eine sehr einfache und leichte Sache sein, zuweilen aber Schwierigkeiten eigenthümlicher Art darbieten, und die grösste Umsicht und Sachkenntniss des Experten in Anspruch nehmen. Es ist klar, dass noch frische und umfangreiche Flecken, dass stärkere Durchtränkungen von Wäsche mit Blut u. dgl. leicht zu erkennen sein werden, anders aber gestaltet sich die Sache, wenn die Flecken schon alt und spärlich sind, wenn man versucht hatte, sie aus- oder abzuwaschen, wenn sie sich auf Metallflächen befinden, die mit Rost bedeckt sind, wenn es blutgetränkte Erde ist, die untersucht werden soll u. s. w.

Ist es möglich, so werden verdächtige Flecken mit einem scharfen Messer abgelöst, und der mikroskopischen Untersuchung unterworfen, wobei man sie mit einem Tropfen Oel auf das Objectglas bringt und mit dem Deckplättchen bedeckt. Bei wahren Blutflecken sieht man neben theilweise zerstörten Blutkügelchen stets vollkommen erhaltene, wenn auch diese auf das halbe Volumen eingetrocknet sind. Man betupft ferner einen Fleck mit Wasser, wobei er aufschwillt, und das Wasser erst gelb, dann carmoisinroth färbt, und zuletzt völlig verschwindet (oft erst nach 4 bis 8 Stunden), wenn es ein Blutfleck ist. Unter der Loupe erkennt man, dass als Rückstand ein faseriges, verfilztes Gewebe bleibt. Die Blutflecken auf eisernen Instrumenten lassen sich beim Erwärmen auf 25° bis 30°C. leicht abblättern, und wie oben untersuchen.

Nach Brücke[1]) erkennt man Blutflecken vollkommen sicher in folgender Weise. Von der Flüssigkeit, die man durch Ausziehen des Fleckens mit destillirtem Wasser erhalten hat, lässt man etwas mit einigen Tropfen Kochsalzlösung vermischt, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eintrocknen. Man überzeugt sich hierauf mittelst des Mikroskops, dass in der Masse Nichts vorkomme, was mit den Häminkrystallen Teichmann's (s. Art. Blutfarbstoffe) verwechselt werden könnte, übergiesst dann dieselben mit Eisessig und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser untersucht man den Rückstand mittelst des Mikroskops, wo man, im Falle auch nur Spuren von Blutfarbstoff vorhanden waren, stets die charakteristischen Häminkrystalle bemerkt.

Der Nachweis der Formelemente des Blutes: der Blutzellen, durch die mikroskopische Untersuchung, unter Umständen das einfachste und sicherste Verfahren zur Erkennung des Blutes, kann, wo es sich um die Ermittelung desselben auf eingetrockneten Flecken handelt, wegen eigenthümlicher Schwierigkeiten nur beschränkte Anwendung finden. Durch das Eintrocknen, das nachherige Aufweichen mit Wasser, endlich durch eine längere Einwirkung atmosphärischer und anderer Einflüsse erleiden nämlich die Blutzellen Veränderungen, deren genaue Kenntniss und Beurtheilung nur vom Mikroskopiker vom Fach vorausgesetzt werden kann, und die bei minder geübten Beobachtern die gefährlichsten Täuschungen zu veranlassen geeignet sind. Obgleich die mikroskopische Untersuchung immerhin subsidiär in Anwendung kommen mag, so ist es daher doch die Untersuchung auf chemischem Wege,

[1]) Zeitschrift für Natur- und Heilkunde in Ungarn, 1857; Chem. Centralbl. 1859, S. 212; Archiv f. Pharm. Bd. CXLVII, S. 71.

die den Chemiker relativ am sichersten zum Ziele führt, und die unter Anderem auch den Vortheil darbietet, dass sie auch dann noch ein positives Resultat hoffen lässt, wenn der Natur des Falles nach die mikroskopische Prüfung erfolglos bleiben muss. Die Methoden, deren wir uns zur Erkennung der Blutflecken bedienen, gründen sich auf die Eigenschaften und den Eisengehalt des Hämatins, auf das Verhalten des Albumins, und endlich auf den Stickstoffgehalt des Blutes. Sie sind zum Theil sehr empfindlich, können aber zuweilen nur in ihrer Vereinigung zu Schlüssen, und selbst dann zuweilen nur zu Wahrscheinlichkeitsschlüssen berechtigen.

Indem wir im Nachstehenden eine möglichst genaue Beschreibung der bewährtesten Methoden zur Erkennung der Blutflecken auf chemischem Wege geben, müssen wir, in Berücksichtigung des Umstandes, dass die Ausführung derselben durch die Natur der Objecte, auf denen die Flecken haften, wesentlich modificirt wird, die Fälle unterscheiden, wo sich die Flecken auf Zeugen, wo sie sich auf Holz und Metallen befinden, und wo blutgetränkte Erde zu untersuchen ist [1]).

I. Blutflecken auf Zeugen, Wäsche oder Kleidungsstücken. Befinden sich die Flecken auf ungefärbtem, leinenem und baumwollenem Zeuge, so sind sie, vorausgesetzt, dass sie noch keine Veränderung durch Auswaschen u. dgl. erlitten haben, rothbraun oder dunkelbraun, und machen das Zeug steif. Ihr Verhalten ist folgendes:

1. Bringt man einen herausgeschnittenen Flecken in kaltes destillirtes Wasser, so sieht man im Wasser sich rothbraune Streifen bilden, besonders deutlich dann, wenn man das Zeug in das Wasser hängt. Dabei verschwindet die rothe Farbe der Flecken mehr oder weniger vollständig. Unter dem Mikroskop oder unter der Loupe kann zuweilen auf dem Zeuge das ungelöst gebliebene Fibrin erkannt werden. Mit der erhaltenen wässerigen Lösung können folgende Versuche angestellt werden.

a. Erhitzt man die röthlichgelbe oder bräunliche Flüssigkeit in einerProberöhre zum Kochen, so verliert sie die Farbe, wird opalisirend, und es scheiden sich auch wohl grauweisse Flocken geronnenen Albumins ab.

Löst man diese Flocken in heisser Kalilauge auf, so erscheint bei nicht zu grosser Verdünnung, die Lösung bei durchfallendem Lichte grün, bei auffallendem aber roth (H. Rose und Zollikofer), sie zeigt sonach den charakteristischen Dichroismus alkalischer Hämatinlösungen.

Behandelt man die durch Kochen ausgeschiedenen Flocken mit dem Millon'schen Reagens, einer Lösung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Quecksilberoxyd, die man erhält, indem man Quecksilber in dem gleichen Gewichte rother rauchender Salpetersäure auflöst und die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, so nehmen die Flocken eine ziegel- oder braunrothe Farbe an. Auch die ursprüngliche Lösung, mit dem Millon'schen Reagens erwärmt, scheidet rothe Flocken ab (Otto).

[1]) Da die Literatur über diesen Gegenstand sehr umfangreich ist, sich aber zum grössten Theile bereits in selbständigen Werken zusammengestellt findet (unter welchen wir nachstehende hervorheben: J. Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte; C. Schmidt, Diagnostik verdächtiger Flecke in Criminalfällen, und M. Morin, Faits pour servir á l'histoire du sang, considéré sous le rapport de la chimie légale), so geben wir in den Anmerkungen nur wenige Citate neuerer Arbeiten.

b. Salpetersäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen weisslich flockigen Niederschlag oder eine solche Trübung; die ausgeschiedenen Flocken nehmen beim Erhitzen eine rein gelbe Farbe an.

c. Chlorwasser färbt die Flüssigkeit anfangs grün, alsbald tritt aber vollkommene Entfärbung ein, und es scheiden sich, rascher beim Erhitzen, weissliche Flocken ab. Das Filtrat giebt concentrirt, mit Rhodankalium mehr oder weniger deutliche Eisenreaction (Zollikofer). Diese Reaction, wobei namentlich eisenfreies Chlorwasser angewendet werden muss, und wobei man sich vorher durch einen Gegenversuch bestimmt zu überzeugen hat, dass nicht das Zeug selbst Eisen enthält, beruht darauf, dass Chlor aus dem Hämatin das Eisen ausscheidet, welches als Eisenchlorid in Lösung geht, während Chlorhämatin in weisslichen Flocken gefällt wird. Auch die Lösung selbst, in einem Porcellanschälchen eingedampft, kann zu dieser Reaction verwendet werden. Man übergiesst den braunen glänzenden Rückstand mit Chlorwasser, verdampft die Lösung, und setzt, wenn nöthig nach Zusatz von etwas Wasser, Rhodankalium zu.

d. Giebt man zur wässerigen Lösung ein Tröpfchen Essigsäure und setzt dann Ferrocyankalium zu, so entsteht eine weisse Trübung oder Färbung.

e. Gerbsäure erzeugt einen weisslichen Niederschlag.

f. Vermischt man die wässerige Lösung mit etwas reinem kohlensaurem Kali, verdampft, trocknet und schmilzt den Rückstand mit etwas kohlensaurem Kali in einer engen und langen Glasröhre mit Hülfe des Löthrohres anhaltend, so bildet sich Cyankalium. Schneidet man, nach dem Erkalten, die Röhre über der Schmelze ab, und wirft man letztere mit dem Glase in Wasser, in welchem sich einige Körnchen Eisenfeile befinden, so bildet sich bei gelindem Erwärmen Kaliumeisencyanür. Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, färbt sich dann auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid grünlich oder bläulich, und lässt allmälig einen Niederschlag von Berlinerblau fallen. (Löwe).

Es ist klar, dass in den seltensten Fällen das Material hinreichen wird, um alle diese Versuche mit Erfolg anstellen zu können. Die wichtigsten sind jedenfalls a., b., und c., der Versuch f. kann übrigens mit einem anderen Stück des Zeuges, das man mit kalihaltigem Wasser auszieht, angestellt werden. Immer sind ferner Gegenversuche mit nichtbefleckten Stellen des Zeuges vorzunehmen, denn man bedenke, wie leicht sich auf einer Küchenschürze Albumin befinden kann, wie leicht es möglich ist, dass das Gewebe Spuren von Eisen enthält u. s. w.

2. Werden die Flecken mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen, und die erhaltene Lösung in Glasröhren concentrirt, so erscheint die Auflösung bei einem gewissen Concentrationsgrade im reflectirten Lichte roth, im durchfallenden grünlich.

3. Behandelt man die Flecken in der Wärme mit Weingeist, dem ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt ist, so verschwinden die Flecken im Zeuge, wenn sie von Blut herrührten. Wird die rothe Lösung verdampft, verkohlt und eingeäschert, so bleibt eisenoxydhaltige Asche zurück, die, in Salzsäure gelöst, die Eisenreactionen giebt (Lecanu).

4. Wird das Zeug, auf dem sich die Flecken befinden, während 1 bis 2 Minuten mit chloriger Säure zusammengebracht, so werden sie nicht

zerstört, wenn sie von Blut herrührten, während die meisten anderen Farbstoffe von chloriger Säure gebleicht werden. Blutflecken werden dadurch braun; wird jedoch die Säure länger angewandt, so verschwinden auch die Blutflecken (Persoz). Wenig räthlich (Rose).

5. Nach Piria löst sich das Gewebe von Flachs oder Hanf in concentrirter Schwefelsäure auf, während der Faserstoff eines darauf haftenden Blutfleckens nicht verändert wird, sondern nur eine Art Netz erzeugt, an welchem man die Eindrücke des Gewebes, auf dem der Blutflecken war, erkennt. (Ebenfalls wenig sicher).

War versucht, die Flecken mit kochendem Wasser auszuwaschen, so geben sie natürlich an Wasser nichts mehr oder nur Spuren ab, weil sie geronnene Albuminate enthalten. In einem solchen Falle behandelt man sie dann mit Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist. Die erhaltene Lösung giebt mit Salpetersäure und Chlorwasser weisse Niederschläge oder Trübungen, und kann ausserdem nach der Methode von Löwe (vergl. vor. S. unter f.) auf einen Stickstoffgehalt mit Erfolg geprüft werden. Durch die Behandlung mit alkalischem Wasser verlieren in einem solchen Falle die Flecken die Farbe nicht. Lässt man auf dieselben dann Salzsäure wirken, so nimmt diese die färbende Substanz auf. Wird die salzsaure Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, so bleibt ein Rückstand, der durch Blutlaugensalz blau, durch Rhodankalium roth gefärbt wird (Morin). Auch die Versuche 2. und 3. werden in einem solchen Falle Aufschluss geben.

Befinden sich die Flecken auf gefärbten leinenen oder baumwollenen Zeugen, und sind die fraglichen Farben echt, so erhält man mit Wasser zur weiteren Untersuchung geeignete Auszüge; sind sie aber unecht, so erhält man gefärbte Lösungen, deren Beschaffenheit die Sicherheit der Prüfung der wässerigen Lösung wesentlich beeinträchtigt. In einem solchen Falle muss man vorzugsweise zur Eisen- und Cyankaliumreaction seine Zuflucht nehmen, nachdem man durch einen Gegenversuch die Abwesenheit des Stickstoffs und Eisens im nichtbefleckten Gewebe constatirt hat. Das Gleiche bezieht sich auf den Fall, dass man genöthigt war, die Flecken mit kalihaltigem Wasser zu behandeln.

Bei Flecken auf wollenen Zeugen hat man sich daran zu erinnern, dass die thierische Wolle von Kalilauge aufgelöst wird; muss man daher die Flecken mit kalihaltigem Wasser behandeln, so nehme man entweder nur sehr schwach alkalisches Wasser oder, noch besser, ammoniakhaltiges Wasser. Das Ammoniak verflüchtigt sich beim Verdampfen und greift Wolle nicht an. Die Cyankaliumprobe ist hier ganz unzulässig, da ja die thierische Wolle selbst Stickstoff enthält.

II. Flecken auf Holz und Metall. Flecken auf Holz werden vom Gegenstande mit einem scharfen Meissel oder Messer abgenommen, und dann genau so behandelt, wie wenn sie sich auf Zeugen befänden.

Flecken auf Metall, Klingen, Beilen, Hämmern dagegen verlangen eine Modification des Verfahrens, namentlich aber ist auf ihre Verwechselung mit Rostflecken Rücksicht zu nehmen. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Rostflecken von Blutflecken in nachstehender Weise:

1. Rostflecken sind heller und matter, Blutflecken dunkler und glänzend.

2. Rostflecken haften fest am Eisen, Blutflecken lassen sich leicht ablösen. Erhitzt man die Klinge etc., worauf sich die Flecken befin-

den, so verschwinden sie nicht, wenn sie von Rost herrühren, Blutflecken schuppen sich leicht ab.

3. Bringt man auf die Flecken Salzsäure, so lösen sie sich auf, wenn es Rostflecken waren, nicht so aber Blutflecken; die Lösung giebt im ersteren Falle natürlich starke Eisenreaction. Es versteht sich von selbst, dass bei diesem Versuche die Flecken von dem Eisen sorgfältig abgeschabt sein müssen.

4. Schabt man die Flecken vorsichtig ab, bringt sie in ein Proberöhrchen und erhitzt über der einfachen Weingeistlampe, so entwickeln sich, wenn es Blutflecken waren, die Producte der Destillation stickstoffhaltiger thierischer Materien, worunter Ammoniak, und ein in den oberen Theil der Proberöhre gehaltenes feuchtes rothes Lackmuspapier wird blau, zugleich entwickelt sich der charakteristische Geruch verbrennender stickstoffhaltiger Körper. Hierbei hat man aber zu berücksichtigen, dass Eisenrost für sich schon immer ammoniakhaltig ist, und charakteristisch ist daher in einem solchen Falle nur der brenzliche Geruch. Hat man die Gegenwart von Eisenrost zu befürchten, so verfährt man sicherer, indem man den mit Blut gemengten Eisenrost mit etwa dem gleichen Volumen Kalium oder besser Natrium erhitzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt und die Lösung mit Eisenoxyduloxydlösung und Salzsäure versetzt. War Blut vorhanden gewesen, so bildet sich Berlinerblau. Die Reaction tritt nicht ein, wenn man vorher getrockneten und erhitzten reinen Eisenrost ebenso behandelt (H. Rose).

Auch wenn man zur Erzeugung von Cyankalium nach der Löwe'schen Methode mit kohlensaurem Kali schmilzt, muss das Abgeschabte zur Entfernung jeder Spur von Ammoniak vorher scharf getrocknet werden. Gegenversuche sind übrigens auch hier sehr wichtig.

5. Behandelt man die Flecken mit Wasser, um die oben beschriebenen Reactionen mit der wässerigen Lösung vorzunehmen, so kann es leicht geschehen, dass nichts in Lösung geht, da, wie H. Rose gezeigt hat, das Hämatin mit dem Eisenoxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Erhält man daher mit Wasser ein negatives Resultat, so kocht man mit verdünnter Kalilauge aus, wodurch man dann bei Gegenwart von Blut die Dichroismus zeigende Lösung erhält, mit der dann weitere Versuche angestellt werden, namentlich kann man die Behandlung mit Chlorwasser und später mit Rhodankalium passend anwenden (s. S. 180 unter c). Doch ist zu bemerken, dass die unlösliche Verbindung des Hämatins mit dem Eisenroste nur nach längerer Einwirkung entsteht.

III. Mit Blut getränkte Erde. Die Untersuchung in einem solchen Falle ist sehr misslich, da sich das Hämatin gegen Thonerde wie gegen Eisenoxyd verhält, und Wasser daher der Erde unter Umständen das Hämatin nicht zu entziehen vermag. Ueberdies erhält man durch Wasser aus humusreicher Erde sehr stark gefärbte Auszüge, die mit Kali bereitet beinahe undurchsichtig werden und durch ihre Färbung die Deutlichkeit der Reactionen sehr beeinträchtigen. Die Cyankaliumprobe kann hier auch zu grober Täuschung Veranlassung geben, wenn nicht exact angestellte Gegenversuche die Abwesenheit des Stickstoffs im Auszuge einer nicht befleckten Partie Erde ergeben. Ueberhaupt sind hier die Gegenversuche Schritt vor Schritt anzustellen. Nach H. Rose ist es noch am besten, wenn durch Wasser nichts oder nur sehr wenig ausgezogen wird, die alkalische Lösung mit Chlorwasser

zu versetzen, wo sich bei Gegenwart von Hämatin weisse Flocken ausscheiden werden.

Es wird zuweilen von der Staatsanwaltschaft an die Experten die Frage gestellt, ob die fraglichen Blutflecken von Aderblut oder Menstrualblut, ob sie endlich von Menschen- oder Thierblut herrühren. Eine Beantwortung der ersten Frage ist gegenwärtig nicht möglich, und auch die zweite Frage ist auf chemischem Wege nicht mit Sicherheit zu lösen. Hier kann das Mikroskop unter gegebenen Verhältnissen grosse Dienste leisten; Schmidt empfiehlt die mikrometrische Messung der Blutkörperchen zur Unterscheidung des Blutes von Menschen und Thieren, indem er als Mittel von 40 Messungen den Durchmesser eingetrockneter Blutkügelchen der Menschen zu 0,0040 Millimeter angiebt, und ihn von dem der Säugethiere hinlänglich abweichend findet, um eine Unterscheidung möglich zu machen. Barruel's Behauptung [1]), dass das Blut jeder Thiergattung einen eigenthümlichen Geruch besitze, der beim Vermischen mit Schwefelsäure deutlich hervortrete, hat sich nach den Untersuchungen von C. Schmidt nicht vollkommen bestätigt. Nach C. Schmidt ist der Geruch nur deutlich specifisch beim Blute der Ziege, des Schafes und der Katze. Allein der Geruch ist eine zu subjective Wahrnehmung, als dass sie bei forensischen Untersuchungen vollgültig erscheinen könnte, und wie nun gar bei Spuren alter vertrockneter Flecken. *G.-B.*

Blutkörperchen oder Blutkügelchen heissen die kleinen rothgefärbten mehr oder weniger runden im Blute enthaltenen Körperchen (s. u. Blut, S. 108).

Blutkohle. Die beim Verkohlen von Blut für sich oder nach Zusatz von Potasche bleibende stickstoffhaltende Kohle, welche besonders stark entfärbend wirkt (s. Thierkohle). Als Blutkohle der Zuckerraffinerien wird auch wohl das Gemenge von geronnenem Blut mit feiner Knochenkohle bezeichnet, welches beim Klären der Auflösung von Rohzucker nach Zusatz von Knochenkohle mit Blut nach dem Filtriren erhalten wird und als sehr werthvolles Düngmittel äusserst gesucht ist. *Fe.*

Blutkuchen, das aus dem frischen Blut beim ruhigen Stehen mehr oder weniger sich abscheidende Gerinnsel (s. u. Blut, S. 107).

Blutlauge s. Blutlaugensalz, gelbes.

Blutlauge, flüchtige; Blutlaugensalz, flüchtiges, syn. für gelöstes und festes Ammonium-Ferrocyanür, s. unter Ferrocyanmetalle 1ste Aufl. Bd. III, S. 70.

Blutlaugenkohle, die beim Glühen von unverkohlten oder verkohlten Thierstoffen mit Potasche nach dem Auslaugen bleibende kohlige Masse, welche aber, um sie zum Entfärben von Flüssigkeiten anwenden zu können, zuerst mit Wasser, dann mit Säure von allen löslichen Stoffen befreit und ausgewaschen sein muss. *Fe.*

---

[1]) Annal. d'Hygiène publ. T. VI, 1829.

Blutlaugensalz, gelbes [1]); Kaliumferrocyanür, Ferrocyankalium, Kalium-Eisencyanür, gelbes Cyaneisenkalium, blausaures Eisenoxydul-Kali (fälschlich auch blausaures Kali oder Cyankalium genannt), Prussinkalium oder Kalium-Prussincyanür.

Formel des trockenen Salzes K_2Cfy; des krystallisirten $K_2Cfy + 3HO$.

Dieses Salz ward um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst von Macquer durch Einwirkung von Alkali auf Berlinerblau dargestellt und als phlogistisirtes Alkali bezeichnet; Sage [2]) erwähnt zuerst und später Bergmann [3]), dass dieses Salz sich auf trockenem Wege darstellen liesse. Das trockene Salz $= 2 K Cfy$ wird auch betrachtet als $2 K Cy . Fe Cy$; nach Graham $= K_2 Fe Pr$ (worin $Pr = 3 Cy$). Das (3 Aeq.) Krystallwasser haltende Salz lässt sich, wenn man sich das Wasser zerlegt denkt, als blausaures Eisenoxydul-Kali ansehen: $2 (KO . HCy) + FeO . HCy$. Ueber die rationelle Zusammensetzung des Blutlaugensalzes vergl. Ferrocyanverbindungen 1ste Aufl. Bd. III, S. 66.

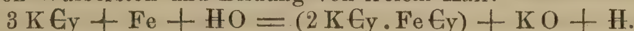
Nachdem man früher den Eisengehalt des gelben Blutlaugensalzes entweder übersehen oder als eine Verunreinigung angesehen hatte, zeigte Berthollet zuerst, dass Eisen ein wesentlicher Bestandtheil dieser Verbindung sei. Das Ferrocyankalium lässt sich seiner Entstehung nach als eine Doppelverbindung von Cyankalium und Cyaneisen ansehen, denn es bildet sich beim Zusammenbringen von Eisencyanür mit überschüssigem Cyankalium, so wie durch Lösung von metallischem Eisen oder von Schwefeleisen oder durch Zersetzung von Eisenoxydulsalzen mit überschüssigem Cyankalium. Das Blutlaugensalz wird im Grossen dargestellt, und man erhält es aus chemischen Fabriken zum Theil ziemlich rein, weshalb es auch in den chemischen und pharmaceutischen Laboratorien zur Darstellung von Blausäure, Kaliumcyanür, cyansaurem Kali und den übrigen Cyanverbindungen benutzt wird; auch im Grossen dient es zur Darstellung von Cyankalium, welches so ausgedehnte Verwendung in der Technik gefunden hat. Ferner wird es in nicht unbedeutender Menge zur Darstellung des Berlinerblau verwendet, und wird daher auch bei dem Blaufärben von wollenen und anderen Stoffen benutzt.

Die Fabrication des Blutlaugensalzes wird schon lange Zeit im Grossen so betrieben, dass man thierische Substanzen unmittelbar oder nachdem sie zuvor verkohlt sind, unter Zusatz von Eisen, in schmelzendes kohlensaures Kali einträgt, die geschmolzene Masse mit Wasser aus-

---

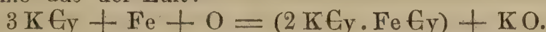
[1]) Gentele, Dingler's polyt. Journ. Bd. LXI, S. 289; Bd. LXXVI, S. 352; Bd. XCIV, S. 197; Bd. CXVII, S. 414; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 160. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 20. — Habich, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXL, S. 371. — Brunnquell, Verhandl. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfleisses in Preussen 1856, S. 30; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXL, S. 374 u. 452; Bd. CXLI, S. 47; im Auszug Chem. Centralbl. 1856, S. 467. — Karmrodt, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1857, S. 153; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 294; Chem. Centralbl. 1857, S. 837 u. S. 849. — Nöllner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 8. — R. Hoffmann, Chem. Centralbl. 1858, S. 934; und eine im Manuscript mitgetheilte ausführliche Untersuchung über Fabrication von Blutlaugensalz, welche demnächst veröffentlicht wird. — [2]) Minéralogie docimastique 1772. — [3]) Anmerkungen zu den von ihm 1775 herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's.

laugt und die Lösung krystallisirt. Die Thiersubstanzen enthalten Kohlenstoff und Stickstoff, und zwar enthalten sie auf 1 Aeq. des letzteren etwa 6 Aeq. des ersteren, so dass darin also die Elemente von Cyan mit überschüssiger Kohle sind; beim Zusammenschmelzen der Thiersubstanzen mit Potasche wird daher der Kohlenstoff aus dem kohlensauren Kali Kalium reduciren, und andererseits wird das aus einem anderen Theil Kohlenstoff und dem Stickstoff entstandene Cyan sich mit dem Kalium zu Cyankalium verbinden. Man nahm früher an, dass das Cyankalium sich beim Schmelzen mit dem vorhandenen Eisen sogleich zu Blutlaugensalz vereinige, welche Verbindung daher im wasserfreien Zustande fertig gebildet in der Schmelze enthalten sein sollte, also bei der späteren Behandlung mit Wasser einfach gelöst werde. Liebig zeigte nun zuerst, dass bei dem Auslaugen der frischen Schmelze mit Branntwein sich nur Cyankalium löse, und der ausgelaugte Rückstand beim Behandeln jetzt kein Blutlaugensalz mehr giebt. Wenn aber die Schmelze sogleich mit Wasser behandelt wird, so wird allerdings Ferrocyankalium gelöst; aber dieses ist nicht Educt, sondern Product, es ist entstanden durch Einwirkung von Cyankalium auf Eisen oder Eisenverbindungen bei Gegenwart von Wasser. Kommt nämlich wässeriges Cyankalium mit fein vertheiltem metallischen Eisen bei Abschluss der Luft zusammen, so löst sich das Metall unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von freiem Kali:



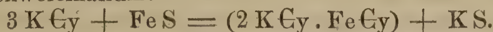
$$3\,\mathrm{K\,Cy} + \mathrm{Fe} + \mathrm{HO} = (2\,\mathrm{K\,Cy} \,.\, \mathrm{Fe\,Cy}) + \mathrm{KO} + \mathrm{H}.$$

Konnte bei der Auflösung Luft zutreten, so findet keine Wasserzersetzung statt, also keine Wasserstoffentwickelung, sondern Sauerstoffaufnahme aus der Luft:



$$3\,\mathrm{K\,Cy} + \mathrm{Fe} + \mathrm{O} = (2\,\mathrm{K\,Cy} \,.\, \mathrm{Fe\,Cy}) + \mathrm{KO}.$$

Hat man das Eisen als Eisensulfuret, so bildet sich neben Blutlaugensalz Schwefelkalium:



$$3\,\mathrm{K\,Cy} + \mathrm{Fe\,S} = (2\,\mathrm{K\,Cy} \,.\, \mathrm{Fe\,Cy}) + \mathrm{KS}.$$

Kommt endlich das Cyankalium mit schwefelsaurem Eisenoxydul zusammen, so wird $^1/_3$ des ersteren zersetzt, es bildet sich Ferrocyankalium und schwefelsaures Kali:



$$3\,\mathrm{K\,Cy} + \mathrm{FeO} \,.\, \mathrm{SO_3} = 2\,\mathrm{K\,Cy} \,.\, \mathrm{Fe\,Cy} + \mathrm{KO} \,.\, \mathrm{SO_3}.$$

Die Ansicht, dass die Schmelze nicht fertig gebildetes Blutlaugensalz enthalten könne, ist hinreichend durch die Thatsache begründet, dass das Ferrocyankalium sich durch Glühen zersetzt in Cyankalium, Kohleneisen und Kohle (s. unten); es kann also, das wird für den Unbefangenen eigentlich keines weiteren Beweises bedürfen, nicht wohl in der geglühten Masse enthalten sein. Doch ist dies von vielen Seiten behauptet, und Liebig's Ansicht als unrichtig angefochten. Runge[1]) giebt an, dass bei dem vollständigen Auswaschen der Schmelze mit einem Gemisch von gleichen Theilen Weingeist von 0,84 specif. Gewicht (36° B.) und Wasser, nur etwas kohlensaures Kali und wenig Cyankalium in Lösung geht, während der mit Branntwein gänzlich erschöpfte Rückstand dann beim Behandeln mit Wasser die normale Menge von Blutlaugensalz giebt. Auch L. Gmelin erhielt beim Behandeln einer nicht frischen Schmelze mit Branntwein Aetzkali, aber kein Cyankalium, jedoch beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser reichlich Blutlaugensalz. Ebenso bekam Gentele aus der

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXVI, S. 96.

Schmelze mit Alkohol nur wenig Cyankalium. Dass diese Angaben richtig sind, lässt sich nicht bezweifeln, es ist möglich, dass diese Resultate durch Anwendung von zu starkem Alkohol, der das Cyankalium schwierig löst, überhaupt durch unpassendes Verfahren veranlasst wurden; oder es konnte das Blutlaugensalz sich nach dem Erkalten in der äusserst hygroskopischen Schmelze gebildet haben, jedenfalls aber erst durch Anziehen von Luft und Feuchtigkeit, während die frische Schmelze nothwendig nur Cyankalium enthalten kann, was auch neuere Untersuchungen und Angaben von Karmrodt und von Nöllner beweisen, so wie namentlich die sorgfältigen Versuche von Reimann [1]), nach dessen Beobachtungen die Gegenwart von reinem oder kohlensaurem Kali die spätere Umwandlung des Kaliumcyanürs in Ferrocyanür begünstigt. Nöllner und Hoffmann geben an, dass beim langsamen Erkalten der Schmelzkuchen sich oft reines Cyankalium abscheidet, so dass über sein Vorhandensein in der Schmelze kein Zweifel sein kann. Hoffmann giebt als Beweis, dass die Schmelze nur Cyankalium enthält, ihr Verhalten gegen Essigsäure und Alkohol an. Wird nämlich reines Cyankalium mit Eisen gemengt, mit Essigsäure und Alkohol behandelt, so wird es vollständig zersetzt, ohne Blutlaugensalz zu bilden; reines Blutlaugensalz wird beim Behandeln mit Essigsäure und Alkohol nicht zersetzt. Gepulverte Schmelze verhält sich nun bei diesem Verfahren wie ein Gemenge von Cyankalium und Eisen, und giebt dann bei der späteren Behandlung mit Wasser kein Blutlaugensalz mehr.

Die Fabrication von Blutlaugensalz zerfällt nun 1) in die Darstellung der „Schmelzen“ oder „Schmelzkuchen“, 2) in das Auslaugen derselben und 3) das Krystallisiren des Salzes.

Die Schmelze wird so dargestellt, dass thierische Substanzen mit Potasche entweder ohne, am besten jedoch mit Zusatz von Eisen geglüht und geschmolzen werden. Man verwendet von den Thiersubstanzen namentlich Horn, Lumpen, getrocknetes Blut, Thiercadaver, Thierhaare, Federn, Lederabfälle, alte Schuhe und Schlichtspäne von Gerbern u. dergl.; diese Stoffe werden theils für sich unmittelbar angewendet, theils zuerst der trockenen Destillation unterworfen, d. h. verkohlt, wobei dann Ammoniaksalze als Nebenproduct gewonnen werden, während man den Rückstand, die stickstoffhaltende Thierkohle, zur Darstellung von Cyankalium verwendet. Natürlich kommt der Stickstoffgehalt der Thiersubstanzen wesentlich in Betracht; nach Karmrodt sind in 100 Theilen derselben an Stickstoff enthalten:

Horn	15	bis	17	Thle.
Getrocknetes Blut	15	»	17	»
Wollene Lumpen	10	»	16	»
Scheerwolle	16	»	17	»
Kälberhaar	15	»	17	»
Borsten	9	»	10	»
Federn			17	»
Schlichtspäne von Gerbern . .	4	»	5	»
Alte Schuhe	6	»	7	»
Kohle von Horn, je nach der Hitze der es ausgesetzt war	2	»	7	»
Kohle von Lumpen	2	»	12	»

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 262; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 44.

Nach Boussingault und Payen enthält Horn 14,3; lufttrockenes Muskelfleisch 13,4; wollene Lumpen 16,0 Proc. Stickstoff.

Nach Nöllner enthält altes Leder oft nur 1 bis 2 Proc. Stickstoff, während gut erhaltenes Leder 6 bis 12 Proc. enthält.

Die Thierkohle wird aus den Thierstoffen durch Verkohlung erhalten; sie enthält noch Stickstoff, aber um so weniger, bei je stärkerer Hitze sie dargestellt war, zugleich wird aber auch um so weniger Kohle erhalten. Lumpenkohle, bei deren Darstellung aus 100 Thln. Lumpen 75 Thle. Kohle erhalten wurden, enthielt 12 Proc. Stickstoff, solche von der nur 25 Thle. aus 100 Thln. Lumpen erhalten wurden, enthält 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff. Man darf daher die Thierstoffe nicht zu stark erhitzen und nur so weit destilliren, dass aus 100 Thln. derselben 50 bis 70 Proc. Kohle erhalten werden.

Ausser dem Stickstoffgehalt kommt es wesentlich in Betracht, dass die Thiersubstanzen nicht zu viel Asche enthalten, indem diese theils die Masse verdicken, theils sich mit der Potasche zersetzen, und die löslichen Salze sich der Blutlaugensalzlösung beimengen. Es ist deshalb auch besonders wichtig, die Thierstoffe durch Aussieben, Klopfen u. dergl. von anhängenden Unreinigkeiten, namentlich von Sand, zu befreien, weil dieser einen wesentlichen Verlust an Potasche zur Folge hat (1 Pfd. Sand zersetzt etwa 2 Pfd. Potasche) durch Ueberführung des Kalis in unlösliche Verbindungen (s. unten). Statt des theuren Stickstoffs der Thiersubstanzen hat man in gewisser Hinsicht mit Erfolg versucht, den an und für sich wohlfeilen Stickstoff der Atmosphäre in Cyan zu verwandeln, wovon weiter unten die Rede sein soll.

Das Kali zur Darstellung von Blutlaugensalz wendet man ausschliesslich in der Form von Potasche an; am besten verwendet man möglichst reine Potasche, daher namentlich die russische oder eine hinreichend reine deutsche Potasche. Es ist nicht nöthig, ein ganz reines kohlensaures Kali anzuwenden, indem ein nicht zu grosser Gehalt an schwefelsaurem Kali nach einigen Angaben selbst vortheilhaft wirkt durch die Bildung von Schwefeleisen; nach Brunnquell und Hoffmann wirkt es jedoch immer nachtheilig, indem es sich mit Cyankalium zersetzt unter Bildung von cyansaurem Kali, Schwefel- und Rhodankalium; und nach ihnen ist es immer zweckmässig die Potasche zuerst von allen Schwefelverbindungen möglichst zu befreien; nach Hoffmann ist es am vortheilhaftesten überhaupt eine gereinigte Potasche anzuwenden. Neben Potasche wird nun bei dem gewöhnlichen Fabrikbetrieb auch die aus der Mutterlauge bei früheren Schmelzungen erhaltene unreine Potasche, das sogenannte Blaukali, zugesetzt.

Wo Potasche aus Pflanzenasche zu theuer ist, stellt man auch wohl unreines kohlensaures Kali aus dem schwefelsauren Salz dar durch Glühen des letzteren mit Kohle und kohlensaurem Kalk, in gleicher Weise wie man aus schwefelsaurem Natron die Soda darstellt; hierzu benutzt man in England und Frankreich namentlich das aus dem Meerwasser selbst, so wie das aus der Kelp- und Varec-Asche erhaltene Kalisulfat. Bramwell [1]) verwendet statt kohlensaures Kali Schwefelkalium, durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle dargestellt. Diesem Kaliumsulfuret wird dann beim Schmelzen mit

[1]) Repert. of pat. Inv. 1855, p. 74.

Thierstoffen die äquivalente Menge von Eisen zugesetzt, welches dabei in Schwefeleisen übergeht.

Der Zusatz von Eisen beim Schmelzen wäre insofern nicht nöthig, als sich beim Glühen doch kein Blutlaugensalz bildet; es ist aber nöthig, weil das schwefelsaure Kali beim Glühen mit Kohle in Schwefelkalium zum Theil in Doppelschwefelkalium übergeht; diese Sulfurete, so wie der in allen Thierstoffen enthaltene Schwefel, veranlassen durch Einwirkung auf Cyankalium die Bildung von Schwefelcyankalium, wenn kein Eisen vorhanden ist, und das unzersetzte Doppelt-Schwefelkalium wirkt zugleich dadurch in hohem Grade zerstörend auf die eisernen Schmelzgefässe ein, dass sich ein leicht schmelzbares Kalium-Eisensulfuret bildet. Dies ist die Ursache der bekannten Erfahrung, dass selbst zolldicke Schmelzgefässe bei wiederholten Operationen zuweilen nach 10 und 12 Schmelzungen schon durchbohrt werden; nach Fleck hielten starke Schmelzkessel ohne Eisenzusatz nur 100 Schmelzungen aus, mit Eisenzusatz 350 bis 400; nach Hoffmann hielt eine Schmelzschale von 30 Ctr. selbst bis 700 Schmelzungen zu je 2 Ctr. Potasche aus, worauf das halbe Gewicht des Kessels an altem Eisen zurückblieb. Das zugesetzte metallische Eisen findet sich in der Schmelze ebenfalls in Schwefeleisen verwandelt. Der Zusatz von Eisen ist also auch wichtig, um die Bildung von Rhodankalium und dadurch den Verlust von Cyan zu verhüten, da das erstere auf nassem Wege nicht in Blutlaugensalz übergeht; beim Schmelzen mit Eisen zerlegt es sich, wenigstens zum Theil (s. unten), in Schwefeleisen und Cyankalium. Das in der Schmelze vorhandene Schwefeleisen zersetzt sich mit dem Cyankalium bei Gegenwart von Wasser aber leicht unter Bildung von Blutlaugensalz und Schwefelkalium; deshalb ist es zweckmässig, beim Schmelzen nicht zu wenig Eisen zuzusetzen.

Das Eisen wendet man hauptsächlich in der Form von Eisenfeile, Eisendrehspänen oder Eisenhammerschlag an, zuweilen als Spatheisenstein.

Zum Schmelzen verwendet man häufig und nahm man früher allgemein gusseiserne Gefässe von Birnform (Schmelzbirnen); am Boden derselben ist ein Dorn angegossen, der zum Auflager dient. Sie werden nicht ganz senkrecht und so in den Schmelzofen eingemauert, dass sie ringsum von der Flamme umspült werden. Die Form ist deshalb gewählt, um die Masse leicht durcheinandermengen zu können und der Luft den Zutritt zu erschweren; sie sind daher auch häufig mit Deckeln versehen, durch welche die Rührvorrichtungen hindurchgehen.

In den Schmelzbirnen lässt sich die Temperatur der Schmelze nicht über mässige Rothglühhitze steigern ohne rasche Abnutzung der Schmelzgefässe; überdies ist es schwierig, das Gemenge darin gut durcheinander zu arbeiten. Da nun eine höhere Temperatur eine grössere Ausbeute gewährt, und das Durcharbeiten auch noch die Schmelzdauer abkürzt, benutzt man in neuerer Zeit häufig Flammöfen, die so construirt sind, dass eine mehrere Zoll starke gusseiserne, etwa 4 bis 5 Zoll tiefe und 4 bis 5 Fuss breite Schale die Sohle des Ofens bildet. Diese Schale dient als Schmelzhafen. Der innere Ofenraum soll nicht grösser sein als zur bequemen Arbeit nothwendig, und das Gewölbe muss sehr flach sein. Ein starkes Rühreisen oder eine Krücke, welche Vorrichtungen wegen ihres grossen Gewichtes an einer Kette hängen, geht durch eine kleine Seitenöffnung des Ofens und dient

zum Umrühren der schmelzenden Masse. Die Oefen sind so eingerichtet, dass, sobald die Potasche hinreichend glühend ist, die Thüren zum Feuerraum fest geschlossen werden, und eine Nachfeuerung während des Eintragens der Thierstoffe nicht mehr nöthig ist, weil sonst auch Luft an die Schmelze kommen und diese oxydiren, d. h. Bildung von cyansaurem Kali veranlassen könnte. Neben der Oeffnung zum Eintragen der Rohstoffe ist das Abzugsrohr für die Feuerung befindlich.

Statt der Flammöfen mit gusseisernen Schalen gewöhnliche Oefen mit einer Sohle von feuerfesten Backsteinen anzuwenden, hat sich als sehr unzweckmässig erwiesen, indem die Sohle durch die schmelzende Potasche zu stark angegriffen wird und sich viel kieselsaures Kali bildet. Die Schalenöfen gewähren den Vortheil, dass man eine hohe Temperatur hervorbringen und eine grössere Masse Rohstoff in kürzerer Zeit verarbeiten kann.

Zum Heizen wendet man Holz oder Steinkohlen an; nach Karmrodt und nach Hoffmann ist es wichtig, sehr gut getrocknetes Holz zu nehmen, bei feuchtem Holz wird weniger Cyanmetall erhalten, weil ein Theil des gebildeten Cyans durch den Wasserdampf der Flammengase wieder zerstört wird; nach einstündigem Erhitzen von fertigem Cyankalium in einem Flammofen waren bei einem Versuch etwa $^2/_3$ desselben wieder zersetzt, und zwar in kohlensaures Kali verwandelt, während von cyansaurem Kali höchstens eine Spur vorhanden war; weitere Versuche zeigten, dass bei anhaltendem Erhitzen der Schmelzen ein Theil des schon gebildeten Cyankaliums (10 bis 20 Proc.) durch ähnliche Zersetzung bald wieder verschwindet; die Producte, welche sich bilden, kohlensaures Kali und Ammoniak, und der Umstand, dass bei den Versuchen die Flammengase weniger als 0,01 Vol. Sauerstoff enthielten, zeigen, dass nur die Wassergase diese Zersetzung bewirkt haben können.

Man hat in neuester Zeit auch die Anwendung von Gasgeneratoren mit Gebläse bei der Blutlaugensalzfabrication eingeführt, und es ist nicht zweifelhaft, dass die Gasheizung sich sowohl in Bezug auf Brennmaterialverbrauch, als auch besonders in Bezug auf sichere Regulirung des Processes vortheilhaft erzeigen werde, indem es hier leichter möglich ist, den Zutritt von Sauerstoff und damit die Temperatur zu reguliren, so wie willkürlich eine neutrale, eine oxydirende oder reducirende Flamme zu bilden, und so beliebig auf die Schmelze zu wirken. Nach Hoffmann ist es zweckmässig, im Anfang durch Zuführung von hinreichend Sauerstoff eine vollständige Verbrennung der Flammengase und dadurch eine hohe Temperatur hervorzubringen, was den Process wesentlich erleichtert und beschleunigt, während die überschüssige Kohle der Thierstoffe und die aus der schmelzenden Masse sich entwickelnden brennbaren Gase eine Berührung der Schmelze mit Sauerstoff und dadurch erfolgende Oxydation des Cyankaliums vollständig verhindern.

Das Verfahren bei der Darstellung der Schmelze ist nun das, dass man zuerst die Potasche (nach Art der Oefen etwa 2 bis 5 Ctr.), oder ein Gemenge von Potasche (1 Thl.) mit Blaukali (2 bis 4 Thle.), in dem eisernen Gefäss (in etwa 2 Stunden) schmilzt und bis zum hellen Rothglühen so stark erhitzt, dass die Masse durch das Eintragen der Thierstoffe nicht zu weit abgekühlt wird, worauf man nach und nach anfangs in kürzeren, später in längeren Zwischenräumen die Thierstoffe

(oder die entsprechende Menge Thierkohle), mit 6 bis 8 Proc. Eisen gemengt, einträgt. Auf 1 Thl. Kalisalz wird etwa 1 bis $1^1/_4$ Thl. frischer Thierstoffe genommen, oft ein Gemenge verschieden reicher Stoffe wie Horn und Lumpen u. dergl.; zuweilen nimmt man weniger unverkohlte Thierstoffe und setzt zuletzt Thierkohle hizu; selten wird die letztere allein angewendet, obgleich das unter Umständen wegen Gewinnung von Ammoniaksalz vortheilhaft sein kann. Bei jedesmaligem Eintragen findet eine heftige Reaction und Entwickelung brennbarer Gase statt: Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd, zugleich auch Kohlensäure und Wasser; die Masse verdickt sich weniger durch die eingemengten festen Stoffe, als durch die Temperaturerniedrigung, welche die sich reichlich entwickelnden Gase durch Wärmeverschluckung veranlassen; durch gutes Umrühren wird daher die zugesetzte Masse gleichmässig vertheilt und die Zersetzung beschleunigt. Allmälig steigt die Temperatur der Masse wieder, sie wird dünnflüssiger, und es entwickelt sich Kohlenoxyd in Folge der Reduction von Kalium; nach etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist die ganze Masse zersetzt, worauf die breiige Masse mittelst gusseiserner Löffel in kleine gusseiserne Schalen von etwa 2′ im Durchmesser gefüllt wird, während man den Ofen wieder erhitzt und mit Potasche beschickt, so dass in 24 Stunden vier bis sechs Schmelzoperationen vorgenommen werden können. Es ist wesentlich, dass die Temperatur im Schmelzofen hinreihend hoch sei, je höher diese und je kürzer die Schmelzzeit, desto grösser in der Regel die Ausbeute. Ein zu schwaches Erhitzen wirkt ungünstig durch schwache Reduction von Kalium; bei zu starkem Erhitzen verflüchtigt sich Chlorkalium und etwas Cyankalium, kaustisches, kohlensaures und cyansaures Kali, die, gemengt mit Flugasche, sich dann in den Feuercanälen finden. Die aus Thierstoffen sich entwickelnden Wasserdämpfe bewirken nun auch leicht eine Zersetzung von Cyankalium, es ist daher, nach Habich, zweckmässig, die Thiersubstanzen möglichst auszutrocknen am besten durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, und zwar so weit, dass eine schwache Ammoniakentwickelung beginnt und Stoffe wie Horn, Lumpen u. dergl. leicht zerreiblich werden.

Die Schmelzkuchen, welche bei gutem Process im Mittel etwa 16 Proc. Blutlaugensalz liefern, werden nach dem Erkalten in faustgrosse Stücke zerschlagen und dann in grosse eiserne, mit kaltem Wasser (unter Zusatz früherer schwacher Schmelzlaugen) gefüllte Pfannen gebracht, und darin unter stetem Umrühren zur Beschleunigung der Lösung auf 80° C., höchstens auf 90° oder 95° C. erwärmt; bei zu langsamem Lösen soll sich viel mehr Ammoniak bilden, wobei an Cyan verloren wird, daher das Umrühren von Wichtigkeit sein soll. Nach Brunnquell sollen die Kuchen in Wasser von 50° bis 60° C. 24 Stunden eingeweicht, und dann ausgekocht werden, nach ihm zersetzt sich dabei das gebildete Blutlaugensalz nicht. Nach Hoffmann enthält die Schmelze schon fertiges Ammoniak in den Poren eingeschlossen, welches sich in kaltem Wasser löst, beim Concentriren und Erhitzen der Lauge entweicht, aber nicht erst hier entstanden ist. Wenn die Lauge etwa 20° bis 26° B. (1,16 bis 1,22 specif. Gewicht) zeigt, lässt man sie, ohne weiter zu feuern, absetzen, trennt die klare Lösung, die Blutlauge, von dem unlöslichen Rückstand oder Salz und bringt sie in die Abdampfpfannen, welche meist durch die aus den Schmelzöfen abziehende Wärme geheizt werden, und in welchen die Lauge auf ein

specifisches Gewicht von etwa 1,27 (32° B.) abgedampft wird. Die Lauge kommt dann in die Krystallisirkästen, wo sich nicht ganz reines Blutlaugensalz, das „Rohsalz", ausscheidet (welches nach Hoffmann, wenn von Lauge befreit, etwa 5/6 reines Blutlaugensalz enthält); die davon abfliessende Mutterlauge wird in besonderen Abdampfpfannen auf etwa 1,33 bis 1,38 specif. Gewicht (36° bis 40° B.) abgedampft, worauf beim Stehen fast der ganze Rest des Blutlaugensalzes, das sogenannte „Schmiersalz", sich feinkörnig ausscheidet. Die zuletzt abfliessende Mutterlauge enthält nun hauptsächlich die fremden Salze, Chlorkalium, Rhodankalium, Kalihydrat, kieselsaures und einfach-, zuweilen doppelt-kohlensaures Kali (Gräger fand ein kohlensaures Kali-Natron: $KO.CO_2 + 2NaO.CO_2$) etwas Cyankalium, nebst etwa 2 bis 3 Proc., oft weniger, Blutlaugensalz; sie wird zur Abscheidung der Salze abgedampft bis zum specif. Gewicht von 1,45 (45° B.), worauf beim Erkalten die fremden Salze sich ausscheiden. Die davon fallende Mutterlauge wird dann in Flammöfen mit eisernen Schalen, ähnlich den Schmelzöfen, abgedampft, und der trockene Rückstand, das Mutterlaugensalz, Blausalz oder Blaukali (etwa 60 Proc. von der Schmelze betragend, Karmrodt), wenn nicht zu unrein (s. unten), statt Potasche, gewöhnlich gemengt mit letzterer, zur Darstellung frischer Schmelzen verwendet. Bei diesem Glühen entwickelt sich Ammoniak, unzweifelhaft durch Zerlegung von Cyanverbindungen; nach Nöllner indem das vorhandene oder das beim Glühen aus Cyankalium und Schwefelkalium sich bildende Rhodankalium durch das vorhandene Kalihydrat zerfällt in Ammoniak und Schwefelkalium oder bei Gegenwart von Eisen unter Bildung von Schwefeleisen; Nöllner schlägt daher vor, der Lauge beim Eindampfen Kreide und Eisen zuzusetzen, wobei sich kein Ammoniak entwickelt, indem sich hier Schwefeleisen und Cyankalium bilden, welches letztere dann der nächsten Schmelze vollständig zu gut kommt. Hoffmann's Versuche geben das Resultat, dass beim Schmelzen des Mutterlaugensalzes, wenn genug Eisen vorhanden ist, der Schwefel des Schwefelkaliums wie des Rhodankaliums vollkommen von Eisen gebunden wird, so dass das geschmolzene Salz nur sehr geringe Mengen von Kaliumsulfuret noch enthält.

Nach Untersuchungen von Brunnquell (1) und von Hoffmann (2, 3, 4 und 5) enthält schwach calcinirtes Blausalz in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlensaures Kali	71,9	71,0	82,4	75,1	44,1
Kieselsaures Kali	11,9	9,5	7,6	8,8	22,8
Schwefelkalium	4,3	1,4	3,8	8,3	8,7
Chlor- und Rhodankalium, phosphorsaures und schwefelsaures Kali . .	8,2	13,0	7,1	10,1	26,7
Unlösliche Substanz	1,6	—	—	—	
Wasser und Verlust.	2,1	—	—	—	

Die Analyse 1 ist von ein Mal gebrauchter Potasche von 75 Proc. Gehalt; 2 war Blaukali aus gereinigter Potasche bei gewöhnlichem Fabrikbetrieb; 3 ist Blausalz bei Anwendung von reiner Potasche erhalten; 4 das Blausalz, wenn zur Schmelze das Blausalz 3 angewendet war; 5 Blaukali von unreiner Potasche. Die Vergleichung der drei letzteren Analysen zeigt deutlich die rasch zunehmende Verunreinigung des Blausalzes, und wie es daher nothwendig ist, dasselbe oft zu reinigen, weil durch den steigenden Kieselsäuregehalt ein Theil des koh-

lensauren Kalis unlöslich gemacht und in dem unlöslichen Rückstand zurückgehalten wird, also verloren geht.

Hoffmann fand in 100 Thln. Blaukali aus unreiner Potasche neben Chlorkalium, Schwefelkalium u. s. w., 41 kohlensaures Kali, 13 kieselsaures Kali und nahe 4 Blutlaugensalz; aus gereinigter Potasche 84 kohlensaures Kali, 9 kieselsaures Kali und 6 Schwefelkalium.

Der beim Auflösen der Schmelzkuchen bleibende unlösliche Rückstand, die Schwärze oder der Satz, ist begreiflich nach Quantität und Zusammensetzung verschieden je nach der Beschaffenheit der Potasche, der Thierstoffe und der angewandten relativen Verhältnisse. Ausser den von diesen Substanzen herrührenden Bestandtheilen stammen andere aus der Flugasche der Brennmaterialien. Karmrodt erhielt, nach dem Durchschnitt aus je 10 Schmelzen berechnet, an unlöslichem Salz von 100 Theilen Schmelze:

bei Anwendung von:	Lumpen	Horn	Haaren	Leder	Kohle (schlechte)
unlösliches Salz:	28,3	18,7	23,0	35,1	38,7.

Die Zusammensetzung einiger unlöslicher Rückstände ergab in 100 Theilen:

Kali	12,2	16,7	10,2
Kalk	16,2	18,4	19,6
Magnesia	2,1	1,3	1,0
Thonerde	4,8	10,2	14,2
Eisen mit Eisenoxyd	16,1	2,1	3,1
Mangan	0,4	0,06	0,7
Kupfer	Spuren	0,4	0,02
Kieselsäure	21,1	29,7	26,4
Schwefelsäure	1,2	0,2	1,8
Phosphorsäure	10,4	6,4	4,9
Kohle	6,1	4,2	9,2
Schwefel, Chlor, Cyan, Kohlensäure und Verlust	9,1	10,2	8,7

Hoffmann fand in 100 Thln. getrockneter, mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschener Schwärze 20 bis gegen 30 Thle. Kieselsäure an Alkali gebunden, welches als kohlensaures Kali berechnet auch 20 bis 30 Thle. beträgt; ein bedeutender Theil dieses Alkalis scheint Natron zu sein; ein Theil des Alkalis ist als Schwefelkalium-Eisen vorhanden. Der mit kaltem Wasser ganz ausgewaschenen Schwärze entzieht kochendes Wasser etwas Kieselsäure und Alkalisalze.

Die Thatsache, dass diese Rückstände an Kieselsäure gebundenes Alkali enthalten, und dass alles Natron der Potasche in diese Schwärze geht, veranlasste Hoffmann zu dem Vorschlag, dass man der Potasche vielleicht so viel Soda zusetzen könne, als an Kali in den Rückstand geht, ohne dadurch die Ausbeute an Ferrocyankalium zu beeinträchtigen.

Auffallend ist der grosse Gehalt der Rückstände an Kali, eine Thatsache, die in Verbindung mit dem Gehalt an Phosphorsäure und an zerlegbaren Silicaten diese Salzmasse geeignet zur Fabrication künstlicher Düngmittel macht. Besonders gross wird der Gehalt dieser Rückstände an Kalisalz, wenn das Mutterlaugensalz ohne zeitweilige Abscheidung der Kieselsäure immer wieder zum Schmelzprocess verwendet wird, indem die Kieselsäure proportionale Mengen Alkali bindet und unlöslich macht.

Durch Befeuchten und Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurer Thonerde kann aus dem Rückstand Alaun erhalten werden; durch Glühen eines Gemenges der trockenen Salze mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Kalk und Auslaugen lässt sich (nach Karmrodt) das Kali als kohlensaures Kali ausziehen; Hoffmann erhielt aber so nicht mehr Kalisalz als beim Einäschern und Auslaugen der Rückstände für sich oder durch Auskochen mit Kalkmilch, wobei nach ihm, etwa $^2/_3$ des Kaligehalts gelöst ward. Er ist der Meinung, dass den Rückständen vielleicht alles Alkali entzogen werden könne, wenn es gelingt sie zuerst von Kieselsäure zu reinigen. Ob das Ausziehen des Kalis oder die Verarbeitung der Rückstände zu Dünger vortheilhafter ist, hängt natürlich ganz von localen Verhältnissen ab.

Das wie oben beschrieben dargestellte Rohsalz wird nun in eisernen Pfannen in hinreichend warmem Wasser gelöst, bis die Lauge ein specif. Gewicht von 1,27 (32° B.) hat, worauf sie, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, in die Krystallisirstände abgezogen wird; diese sind theils von Holz (Nachtheile derselben s. unten, häufig von Gusseisen; man lässt die Lauge langsam krystallisiren, was bei grossen Massen selbst oft einige Wochen dauern kann, zieht die Mutterlauge ab, und benutzt diese, wenn sie nicht zu unrein ist, zum Auflösen von frischem Rohsalz; nach mehrmaligem Gebrauch dient die Mutterlauge, weil nun zu unrein, zur Darstellung von Blausalz. Das Blutlaugensalz krystallisirt in Rinden, häufig stellt man sogenannte „Krystalltrauben“ dar, indem man nussgrosse Stücke von Blutlaugensalz an Bindfäden befestigt und mehrere derselben neben einander in die Blutlauge hängt; man hängt die so erhaltenen Trauben mehrmals in neue Laugen, bis sie schwer und gross genug sind. Bei nicht zu starken Laugen und langsamer Krystallisation wird das Salz besonders rein und schön erhalten.

Ist das bei dieser Krystallisation erhaltene Blutlaugensalz noch nicht rein genug, so wird es durch nochmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigt, meistens ist aber das einmal umkrystallisirte Rohsalz wenigstens für die gewöhnliche technische Verwendung hinreichend rein. Von 100 Theilen Rohsalz werden gegen 90 Pfd., bei reinen Materialien gegen 97 Pfd. reines Salz erhalten.

Zuweilen ist das Blutlaugensalz grünlich gefärbt; die Ursache liegt hier, nach Gentele, in der Anwendung neuer hölzerner Gefässe, deren Gerbstoff diese Färbung hervorbringt; sind diese Gefässe einige Zeit in Gebrauch, so zeigt sich keine solche Färbung mehr. Daher ist die Anwendung eiserner Auslauge- und Krystallisirgefässe solchen von Holz vorzuziehen. Aus der Lösung des grünen Salzes kann durch Zusatz von etwas arseniger Säure, zweckmässiger von rothem Blutlaugensalz, das Salz in rein gelben Krystallen erhalten werden. Nach Hoffmann kann die grünliche Färbung auch von der Gegenwart des Schwefeleisenkaliums herrühren.

Die Fabrication von Blutlaugensalz steht verhältnissmässig noch immer auf einer niederen Stufe, da es bis jetzt nicht gelungen ist, auch nur den grösseren Theil des Stickstoffs der Thiersubstanzen in Cyan zu verwandeln, und weil es überdiess nicht zu vermeiden ist, dass ein Theil des in der Schmelze enthaltenen Cyankaliums theils durch Zersetzung verloren geht, theils in der Mutterlauge bleibt, so dass man von 100

Blutlaugensalz, die aus der Schmelze hätten erhalten werden können, bei reinen Materialien etwa $^1/_{25}$ zurückbleibt, bei unreinen Materialien selbst $^1/_7$ verloren geht (Hoffmann).

Beim Eintragen der Thierstoffe in die schmelzende Potasche verkohlen sie natürlich zuerst, es bilden sich stickstoffhaltende Kohle und flüchtige Producte, darunter Ammoniakverbindungen, welche zum grössten Theil entweichen, während nur ein Theil die Bildung von Cyankalium veranlasst; beim stärkeren Erhitzen wird dann auch die Thierkohle Cyankalium liefern. Man hat deshalb in früherer Zeit die Thierstoffe meistens zuerst für sich destillirt, um Ammoniaksalz zu gewinnen, und nur die als Rückstand bleibende Thierkohle zur Blutlaugensalzfabrication benutzt. Nachdem die Ammoniaksalze in grosser Menge aus dem Gaswasser der Steinkohlengasfabriken, aus Urin (wie in Bondy bei Paris) gewonnen werden, ist auf diese Weise kaum ein Gewinn zu erzielen, besonders weil die Thierkohle bei der Gewinnung von Ammoniaksalzen leicht zu stark erhitzt wird, wenigstens stellenweise, da sie sich wegen der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit in geschlossenen Destillationsapparaten nicht wohl gleichmässig erhitzen lässt. Brunnquell nimmt nach einer Berechnung über die Ausbeute an Blutlaugensalz an, dass kaum eine Spur des als Ammoniak sich entwickelnden Stickstoffs der unverkohlten Thierstoffe in Cyan übergehe, sondern dieses sich nur aus dem beim Verkohlen der Stoffe in der Kohle bleibenden Stickstoff bilde; dies scheint nicht richtig zu sein, denn es kommt in Betracht, was er nicht berücksichtigte, dass ein Theil des zuerst gebildeten Cyans theils in der Schmelze, theils bei der Auflösung wieder zersetzt wird.

Genaue Versuche über den Antheil an Stickstoff, der bei der Blutlaugensalzfabrication zu gut gemacht wird, sind namentlich von Karmrodt angestellt; seine Resultate sind das Mittel von je 10 Schmelzversuchen aus je 500 Pfd. Potasche mit 500 bis 600 Pfd. Thierstoffe oder 400 bis 420 Pfd. guter Thierkohle. Die hier erhaltene Blutlaugensalzmenge enthielt:

bei wollenen Lumpen	$^1/_6$	des ganzen Stickstoffgehalts
» Horn	$^1/_5$	» » »
» Kuhhaaren	$^1/_7$	» » »
» Lederabfällen	$^1/_3$	» » »
» Hornkohle (50 Kohle aus 100 Horn)	$^4/_7$	» » »
» Lumpenkohle (75 Kohle aus 100 Lumpen)	$^1/_3$	» » »

Bei Untersuchung gut geflossener Schmelzen aus einer renommirten Blutlaugensalzfabrik fand Karmrodt, dass diese enthielten:

bei getrocknetem Blut	$^1/_6$	des ganzen Stickstoffgehalts
» Lederabfällen	$^1/_5$	» » »
» Horn	$^1/_8$	» » »
» wollenen Lumpen	$^1/_9$	» » »

Hoffmann erhielt aus 100 Thln. Horn bei Anwendung von gewöhnlichem Blaukali 16 Thle., bei Anwendung von gereinigter Potasche 20 Thle. Blutlaugensalz, das entspricht $^1/_5$ bis $^1/_4$ des ganzen Stickstoffgehalts; von wesentlichem Einfluss ist hier die Temperatur; bei starker Glühbitze und daher kurzer Schmelzzeit ist unter sonst gleichen Umständen die Ausbeute grösser als bei schwacher Glühhitze.

Es fragt sich nun zunächt natürlich, wo der grössere Theil des Stickstoffes bleibt; es ist kein Zweifel, dass der meiste Stickstoff in der Form von Ammoniakverbindungen sich verflüchtigt, indem bei dem jedesmaligen Eintragen der Rohstoffe in das schmelzende Kalisalz die Temperatur, stellenweise wenigstens, unter den Temperaturgrad sinkt, bei welchem sich Cyankalium bildet, es entwickelt sich daher um so mehr Ammoniak, je rascher die Rohstoffe eingetragen werden; nach Nöllner zersetzt sich dann ein Theil des Ammoniaks leicht in Berührung mit den glühenden Kohlentheilchen unter Bildung von Cyanwasserstoff (Cyanammonium), was durch das Kamin entweicht und hier durch den Geruch erkannt werden soll. Man hat deshalb versucht, die Ammoniakverbindungen in Cyan umzuwandeln (s. unten). Ein grosser Theil des Stickstoffs geht aber auch leicht dadurch verloren, dass ein Theil der schon gebildeten Cyanverbindungen wieder zersetzt oder verändert wird, was durch Hoffmann's Versuche unzweifelhaft nachgewiesen ist (s. S. 197). Dieses findet namentlich statt, wenn während des Schmelzprocesses Sauerstoff zur Schmelzmasse treten konnte, indem sich hier schnell cyansaures Kali bildet, da das Cyankalium sehr leicht oxydabel ist; wird daher die Feuerthür geöffnet, so sieht man die aus der Schmelze mechanisch fortgerissenen Theile unter Funkensprühen verbrennen; Nöllner hält diese brennenden Theilchen für Cyankalium, wahrscheinlicher sind es feine Kohlentheilchen; das cyansaure Kali wird nun durch überschüssige Kohle bei Versuchen im Kleinen wohl reducirt, ob dies aber im Grossen stattfindet, ist zweifelhaft. Auch durch Zusatz von Hammerschlag zur fertigen Schmelze wird ein Theil des Cyankaliums oxydirt. Beim Kochen der Schmelze mit Wasser bei Gegenwart von freiem Alkali zersetzt auch ein Theil des Cyanmetalls selbst sich schnell unter Entwickelung von Ammoniak, dessen Geruch beim Auflösen der Schmelzen sich meist bemerkbar macht. Bei Einwirkung von Wasserdampf auf die Schmelze bildet sich durch Zerlegung von Cyankalium Ammoniak und kohlensaures Kali; daher ist es von grosser Wichtigkeit, alle Rohmaterialien wie auch die Brennstoffe möglichst trocken anzuwenden.

Nach Nöllner zeigt sich eine Ammoniakentwickelung beim Kochen mit Wasser besonders, wenn die Schmelze viel Schwefelalkalimetall und wenig Eisen enthält, so dass sich ein in Wasser zum Theil lösliches Doppelsulfuret von Schwefelkalium mit Eisensulfuret [1]) bildet, welches, in der Lauge zum Theil löslich, diese grünlich färbt; diese grünliche Lösung, aus welcher sich beim Erkalten etwas Schwefeleisen absetzt, entwickelt nun beim Eindampfen fortwährend Ammoniak. Die grünliche Färbung verschwindet auf Zusatz von Cyankalium, indem sich Blutlaugensalz bildet; Nöllner meint, dass die Zersetzung einer Mellonverbindung vielleicht Ursache der Ammoniakentwickelung sei, was allerdings nur Vermuthung ist, und wofür Beweise noch fehlen.

---

[1]) Nach Hoffmann bildet sich dieselbe Verbindung jedes Mal beim Zusammenschmelzen von Mutterlaugensalz oder Schwefel haltender Potasche mit Eisen und ist daher nach ihm in jeder Schmelze enthalten. Kaliumsulfuret mit Eisen geglüht geht nach ihm fast vollständig in Kalium-Eisensulfuret über. Diese Verbindung ist nach ihm KS.FeS und zeigt genau dieselben Eigenschaften, wie der von H. Rose aus eisensaurem Kali und Schwefelwasserstoff erhaltene Körper; sie bildet mit kaltem Wasser abgewaschen einen schwarzgrünen Schlamm, löst sich in kochendem Wasser mit schwarzgrüner Farbe, ist unlöslich in concentrirter Lauge, und wird dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt.

Wenn auch der grösste Theil des Cyankaliums der Schmelze beim Behandeln mit Wasser schnell in Blutlaugensalz übergeht, so bleibt doch ein kleiner, aber immer nicht unbemerkbarer Theil in der Lauge unverändert zurück, nach Hoffmann zuweilen nur $^1/_{50}$, zuweilen aber bis zu $^1/_{15}$ des Gesammtgehaltes an Cyankalium; es wird selbst durch einen grossen Ueberschuss von Eisenoxyd oder Eisensulfuret und längeres Digeriren schwer zersetzt; am zweckmässigsten ist es nach ihm, die erste Lauge von der Schmelze klar abzuziehen und in ein grosses Reservoir zu bringen, welches eine bedeutende Menge gefälltes kohlensaures Eisenoxydul enthält; nach 24stündiger Digestion ist hier alles Cyankalium in Blutlaugensalz verwandelt. Nur die erste Lauge der Schmelze enthält noch Cyankalium, die zweite und dritte Lauge nur Blutlaugensalz, und kann also unmittelbar zum Eindampfen kommen.

Beim Erwärmen der Schmelze mit Wasser bildet sich auch leicht Rhodankalium, wenn die Schmelze viel Kaliumsulfuret und nicht hinreichend Eisen enthält, um den Schwefel zu binden. Nöllner giebt an, dass in diesem Fall durch Zusatz von etwas Kreide in der Glühhitze, wobei sich basisches Calciumsulfuret bildet, die spätere Bildung von Rhodankalium verhindert werde, und es auf diese Weise möglich sei, eine Mehrausbeute an Blutlaugensalz von 25 bis selbst 50 (?) Proc. zu erhalten. Hoffmann's Erfahrungen haben die Angaben Nöllner's nicht bestätigt; nach seiner Ansicht entsteht das Rhodankalium hier hauptsächlich aus dem Schwefel der Thiersubstanzen; er fand, dass die Mengen des gebildeten Cyankaliums und des Rhodankaliums in der Schmelze sich verhielten wie 5 : 1; bei Kalisalz, welches viel Schwefel enthielt, sogar wie 4 : 1; Karmrodt fand dagegen nur geringe Mengen Rhodanverbindungen. Nach Hoffmann's Versuchen wird das Rhodankalium durch fein vertheiltes metallisches Eisen im Kleinen sehr leicht und vollständig, im Grossen jedoch nur sehr unvollständig, meistens in sehr geringer Menge entschwefelt und geht dann grösstentheils unverändert in das Blaukali über, wonach es sich beim Einschmelzen zersetzt, ohne Cyankalium zu bilden. Hammerschlag der fertigen Schmelze zugesetzt zersetzt schnell das Rhodankalium aber giebt cyansaures Kali und nicht Cyankalium; er muss daher am Anfang der Beschickung zugesetzt, oder zuerst für sich mit Kohle geglüht und dadurch reducirt werden. Habich entschwefelt die Lauge durch Zusatz von Spatheisenstein, der durch Behandlung mit Eisenchlorid zuerst von kohlensaurem Kalk und Magnesia gereinigt ist. Von welcher Bedeutung die Umwandlung des Rhodankaliums in Cyankalium ist, geht daraus hervor, dass wenn diese Umwandlung vollständig gelingt aus der gleichen Menge Rohmaterial statt 100 gegen 116 Blutlaugensalz erhalten würde.

Diese Uebelstände und Mängel so wie die Thatsache, dass Ammoniakgas oder gasförmige Ammoniakverbindungen, über ein hellglühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali geleitet, Cyankalium bilden, haben nun verschiedene Versuche veranlasst, theils die bei der Verkohlung der Thierstoffe entweichenden Ammoniakdämpfe noch zu gut zu machen, theils überhaupt gasförmige Ammoniakverbindungen durch Einwirkung auf ein hellglühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali in Cyankalium umzuwandeln. Watson [1]) verkohlt zu dem

---

[1]) Repert. of part. Inv. 1853, p. 313; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 44.

Ende das Gemenge von Thiersubstanzen mit kohlensaurem Kali in einem Kessel mit fest verschlossenem Deckel, in welchem ein Rohr angebracht ist, das bis nahe auf den Boden des Kessels geht und durch welches die comprimirten Gase die flüssig gewordene Masse herausdrücken. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass hier ein günstiges Resultat erhalten wird. Die Umwandlung des Ammoniaks in Cyankalium auf ökonomisch vortheilhaftem Wege ist ein noch zu lösendes Problem. Jedenfalls sind die Umstände nicht nach allen Seiten hinlänglich bekannt, unter welchen es gelingt, Ammoniak vollständig in Cyanalkalimetall behufs der Fabrication von Blutlaugensalz überzuführen. Karmrodt hat hierüber Versuche gemacht in einem Ofen, der so construirt war, dass der Verkohlungsraum luftdicht geschlossen werden konnte, worauf die sich hier entwickelnden Gase durch einen glühenden Cylinder, der Kohle und Alkali mit Eisen innig gemengt enthielt, hindurchstrichen, um von hier aus endlich unter das Verkohlungsgefäss geleitet und dort verbrannt zu werden. Zur Herstellung eines innigen Gemenges von Kohle mit Alkali und Eisen wurden 40 Thle. Potasche in 20 Thln. Wasser gelöst, hierzu der aus 16 Thln. Eisenvitriol und 12 Thln. Potasche dargestellte, gut ausgewaschene noch feuchte Niederschlag, und dann noch 60 Thle. haselnussgrosse Stücke Holzkohle gesetzt, und das Ganze bei mässigem Feuer gut getrocknet. Bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak, dessen Dämpfe über dieses Gemenge von Kohle, Kali und Eisen geleitet wurden, ward bei mehreren Versuchen 33 bis 40 Proc. des Stickstoffs in Blutlaugensalz verwandelt. Indem man über 10 Pfd. des beschriebenen Gemenges von Kohle und Potasche und Eisen die Gase von 3 Pfd. Horn leitete, wurden nahezu 46 Proc. des Stickstoffs in Blutlaugensalz übergeführt. Brunnquell schlägt vor, die beim Verkohlen der thierischen Stoffe sich entwickelnden Gase durch eine glühende, mit nussgrossen Holzkohlenstücken gefüllte Röhre von feuerfestem Thon (Eisen zersetzt in der Glühhitze die Cyanverbindungen) zu leiten, um das Ammoniak in Cyanammonium zu verwandeln; dieses wird mit dem vorhandenen unzersetzten kohlensauren Ammoniak in nicht zu verdünnte Eisenvitriollösung geleitet, der Eisencyanür enthaltende Niederschlag nach dem Auswaschen mit wässerigem kohlensauren Kali gekocht, um so Blutlaugensalz zu bilden. Der Vortheil dieses Verfahrens, das allerdings noch auf seine Anwendbarkeit im Grossen zu prüfen ist, liege, ausser in der Ausbeute an Cyankalium, darin, dass die Verunreinigung und der Verlust an Potasche durch Aufnahme von Kieselsäure und Aschenbestandtheilen der Thierstoffe fortfällt. Aus diesem Grunde ist eine Reinigung durch Krystallisation hier nicht so nothwendig, und es wäre daher möglich, mit dem so erhaltenen Eisencyanür reines Ferrocyannatrium darzustellen.

Nach dem Vorstehenden erscheint es wichtig einen Weg aufzusuchen, um den Stickstoff der thierischen Substanzen vollständiger als bisher in Cyankalium umzuwandeln; dieser Weg muss natürlich einfach genug sein, um in der Praxis Anwendung finden zu können; alle Vorschläge, welche bis jetzt gemacht wurden, um auf praktischem Wege dieses zu erreichen, haben sich, so weit sie bekannt geworden sind, als unbrauchbar erwiesen. Besonders zu beachten ist in dieser Hinsicht die Anwendung von reinen Materialien, da bei diesen der Procentgehalt an Cyankalium proportional der Menge der Thierstoffe

steigt; daher erscheint es zweckmässig stickstoffreiche Thierstoffe zu verwenden, und zuletzt auch reiche Thierkohle zuzusetzen, um eine an Cyankalium reiche Schmelze zu erhalten (Hoffmann). Weiter müssen die Umstände vermieden werden, wodurch das gebildete Cyankalium zersetzt oder fortgenommen wird, wie Gegenwart von Schwefel oder Feuchtigkeit.

Wie nur ein Theil des Stickstoffs der Thierstoffe in Blutlaugensalz umgewandelt wird, ein grosser Theil desselben verloren geht, so wird auch nur ein Theil des Kalis der Potasche wieder als Blutlaugensalz erhalten; ein nicht unbedeutender Theil desselben geht auf verschiedene Weise verloren, ein grosser Theil geht in das Mutterlaugensalz als Blaukali, was freilich wieder zur Verwendung kommt, ein anderer nicht unbedeutender Theil geht aber als kieselsaures Kali in den beim Auslaugen der Schmelze bleibenden unlöslichen Rückstand, und kommt dann der Blutlaugensalzfabrication nicht mehr zu gut; ein anderer Theil (auf 100 Thierstoffe 4 bis 10, zuweilen selbst 15 Pfd.) endlich geht in nicht näher nachgewiesener Art verloren, theils wohl durch Verflüchtigung, theils auf anderem Wege; 100 Pfd. krystallisirtes Blutlaugensalz enthalten 37 Pfd. Kali, entsprechend 65 Pfd. wasserfreiem kohlensauren Kali; auf 100 Pfd. Blutlaugensalz wurden nun bei Anwendung gereinigter Materialien 114 Pfd. Potasche und 700 bis 800 Thierstoffe gebraucht, der beim Auslaugen der Schmelze bleibende Rückstand, 15 Pfd. schwer, enthielt $6^1/_2$ Pfd. Potasche. Bei Anwendung gewöhnlicher Potasche und ungereinigter Thierstoffe wurden auf 100 Pfd. Blutlaugensalz 198 Pfd. Potasche und nahe 1000 Pfd. Thierstoffe verbraucht, der unlösliche Rückstand wog $24^1/_2$ Pfd., und enthielt das Kali von 15 Pfd. Potasche. Nach Hoffmann's Erfahrung werden auf 100 Blutlaugensalz bei Horn 81 Pfd. reine Potasche oder 220 Pfd. Blaukali, bei Lumpen 126 Pfd. Potasche oder nahe 290 Pfd. Blaukali verwendet. Der Verbrauch von der gleichen Potasche ist für die verschiedenen Thierstoffe nicht sehr verschieden, er nimmt aber sehr zu mit der Unreinigkeit der Potasche, und zwar in einem viel grösseren Verhältniss als der Gehalt derselben an fremden Salzen wächst; auf 100 Thierstoffe werden z. B. von reiner Potasche 16 bis 20 Thle., von gewöhnlichem Blausalz 29 bis 36 Thle. verbraucht. Es ist deshalb von grosser Wichtigkeit die Thierstoffe von beigemengtem Sand u. dergl. zu befreien, denn namentlich die Kieselsäure ist hier sehr nachtheilig, weil 1 Pfd. derselben nahe 2 Pfd. Potasche bindet und grösstentheils in den unlöslichen Rückstand überführt. Je mehr Kieselsäure der Rückstand enthält, desto reicher ist er auch an Kali. Diese Kieselsäure kommt zum grössten Theil aus den Thierstoffen theils von anhängenden Unreinigkeiten, theils aus der Asche, zum Theil aus dem Eisen (Hammerschlag enthielt über 6 Proc. gebundene und 7 Proc. freie Kieselsäure, Hoffmann); sehr wenig dieser Kieselsäure stammt aus den Schmelzöfen.

Es ist aber auch höchst vortheilhaft, eine sehr reine Potasche anzuwenden, weil bei steigender Verunreinigung der Potasche die Production an Blutlaugensalz abnimmt; aus dem Grunde ist es nothwendig, das Blausalz, nachdem es wiederholt gebraucht ist, zu reinigen und wo möglich es immer auf dem Grade der Reinheit der Potasche zu halten; namentlich ist es wünschenswerth, es von Kieselsäure zu befreien; freilich ist eine einfache praktische Methode nicht bekannt

(Hoffmann). Brunnquell giebt an, dass in dem gewöhnlichen Fabricationsverfahren $1/_3$ der angewendeten Potasche verloren gehe.

Da der in den thierischen Substanzen enthaltene Stickstoff schon wegen der wichtigen Verwendung als Düngmaterial werthvoll ist, so lag es natürlich nahe, andere Stickstoffquellen zur Cyanbildung aufzufinden, und namentlich zu versuchen, ob sich der in der Atmosphäre in so reichlicher Menge enthaltene Stickstoff nicht in Cyanmetall überführen lasse. Schon früher war freilich behauptet, dass sich Cyankalium bilde, wenn Luft über ein stark glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali geleitet werde; die Richtigkeit dieser oft bezweifelten älteren Angabe, ward erst durch die Versuche von Fownes[1]), Erdmann und Marchand[2]), und von Bunsen[3]) ausser Zweifel gestellt (vergl. Bd. IV, S. 272, Anmerkung bei Kaliumcyanür). Possoz und Bobierre[4]) versuchten dieses Verfahren zuerst im Grossen in einer bei Grenelle errichteten Fabrik; der hohe Preis des erforderlichen Brennmaterials veranlasste die Verlegung der Fabrik im vergrösserten Maassstabe nach Shields bei Newcastle. Das Wesentliche der Fabrication besteht darin, dass der Luft durch Ueberleiten über Kohle ihr Sauerstoff entzogen, und dass der Stickstoff dann durch einen weissglühenden Cylinder geleitet wird, der mit kohlensaurem Kali getränkte und getrocknete Holzkohle (auf 100 Pfd. Kohle 30 Pfd. kohlensaures Kali) enthält; nach 10stündiger Einwirkung bei Weissglühhitze lässt man die kohlige Masse erkalten, bringt sie langsam in kaltes Wasser mit Zusatz von gepulvertem Spatheisenstein, und stellt aus der Lauge dann das Ferrocyankalium wie gewöhnlich dar. Diese Fabrik wurde 3 Jahre lang in grossartigem Maassstabe betrieben, nach Dumas' Angabe wurden täglich 1000 Kilogr. Blutlaugensalz fabricirt, wobei die Gestehungskosten nicht ganz 2 Franken pro Kilogr. betragen haben sollen; man hat diese Methode dennoch wieder aufgegeben, wie es scheint wegen des grossen Aufwandes an Brennmaterial, und besonders weil die Röhren, in denen der Stickstoff auf Kohle und Kali einwirkt, nicht lange der erforderlichen Weissglühhitze widerstehen, mögen sie von feuerfestem Thon oder von Schmiedeeisen sein. Nach den in Newcastle gemachten Erfahrungen soll dieselbe Menge Potasche mit Hülfe von atmosphärischem Stickstoff mehr Blutlaugensalz geben, als mit thierischem Stickstoff (was nicht zu bezweifeln ist, da hier die Verunreinigung durch die Aschenbestandtheile der Thierstoffe nicht stattfindet); der reine Stickstoff soll eine grössere Ausbeute geben, als wenn er mit Kohlensäure oder Kohlenoxyd gemengt ist; die Gegenwart von Feuchtigkeit in der Luft soll die Ausbeute von Cyan vermindern durch Umwandlung desselben in Ammoniak. Armengaud[5]) hat dagegen ein Patent darauf genommen, die für sich erhitzte Luft mit Feuchtigkeit zu sättigen, und diese Gase dann zuerst über glühende Kohle, darauf über ein Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali, Natron und Kreide zu leiten, es scheint nicht, dass dieses Verfahren im Grossen probirt ist. Einstweilen ist überhaupt die Umwandlung des

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 412. — [2]) Ebend. S. 413. — [3]) Ebend. Bd. XLII, S. 397. — [4]) Compt. rend. de l'acad. T. XXVI, p. 203; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCV, S. 293; Bd. CIV, S. 446; Bd. CVII, S. 444; Repert. of part. Inv. 1847, p. 280; Lond. Journ. of arts 1845, p. 380 (mit Abbildung der Apparate); Pharm. Centralbl. 1848, S. 281. — [5]) Génie industr. 1853 Juin, p. 315; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 111.

atmosphärischen Stickstoffs in Blutlaugensalz im Grossen nicht vortheilhaft ausführbar, hauptsächlich weil es an einem Material fehlt zur Herstellung von Apparaten, welche der nothwendigen Temperatur hinreichend lange widerstehen. Brunnquell schlägt vor, den Stickstoff der Luft durch Glühen mit Wasserdampf in Ammoniak und das Ammoniak dann nach der oben angegebenen Methode (s. S. 197) in Cyanammonium überzuführen, und darauf in Blutlaugensalz umzuwandeln.

Um ganz reines Ferrocyankalium im Kleinen darzustellen, trägt man fein zerriebenes Berlinerblau in eine heisse Lösung von reinem oder kohlensaurem Kali ein, so lange es zersetzt und entfärbt wird, es scheidet sich Eisenoxydhydrat ab, und aus dem Filtrat krystallisirt beim Abdampfen Blutlaugensalz, welches auf diesem Wege zuerst krystallisirt dargestellt wurde. Das so erhaltene Salz ist meistens noch nicht rein; man erhält das Salz reiner durch Auslesen der Krystalle und Umkrystallisiren. Oder man sättigt die Lösung mit Essigsäure, fällt, wenn die Lösung schwefelsaures Kali enthält, mit essigsaurem Baryt und versetzt das Filtrat mit starkem Alkohol, um reines Blutlaugensalz zu fällen, das dann noch umkrystallisirt wird. Oft ist das aus Berlinerblau und Kali erhaltene Salz grünlich und giebt eine grünliche wässerige Lösung, die an der Luft braun wird; nach Berzelius wird dieses Salz dann zuerst getrocknet, bei Luftabschluss geschmolzen, mit Wasser behandelt, das Filtrat mit Weingeist gefällt und umkrystallisirt. Man wird aus dem käuflichen Blutlaugensalz meistens leicht durch blosses Umkrystallisiren ein reines Präparat darstellen können.

Das reine Blutlaugensalz krystallisirt in Verbindung mit 3 Aeq. Wasser in quadratischen kurzen Säulen oder Tafeln, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist; sie sind meist citrongelb, trübe oder durchscheinend, zuweilen bernsteingelb und orangefarben und ganz durchsichtig; nach Nöllner ist das reine Salz orangefarben, und bildet sich hauptsächlich bei der Darstellung von Blutlaugensalz mit Thierkohle; klare und durchsichtige Krystalle scheint das reine Salz besonders beim sehr langsamen Erkalten grosser Massen Lauge zu bilden; zuweilen werden die Krystalle durch Zusatz dunkel färbender Stoffe orangegelb gefärbt. Das Salz hat ein specif. Gewicht von 1,83; ist geruchlos, hat einen süsslich salzig-bitterlichen Geschmack, wirkt nicht giftig, reagirt neutral; die Krystalle sind luftbeständig, sie enthalten, wie erwähnt, 3 Aeq. Krystallwasser, welches, wenn man es sich vertheilt denkt, gerade hinreicht, Blausäure, Kali und Eisenoxydul zu bilden, so dass man das krystallisirte Salz dann als blausaures Eisenoxydul-Kali ansehen könnte. Bei 60° C. entweicht etwas Krystallwasser; fein gepulvert und längere Zeit bei 100° C. getrocknet, ist das Salz wasserfrei und bildet dann ein weisses Pulver.

Das krystallisirte Salz löst sich in 2 Thln. kochendem und 4 Thln. kaltem Wasser mit blassgelber Farbe. Nach Michel und Kraft [1]) enthält 1 Liter einer bei 15° C. gesättigten Blutlaugensalzlösung (specif. Gewicht = 1,144) 258,77 Grm. Salz auf 885,34 Grm. Wasser. Das Salz ist in Weingeist nicht löslich, und wird auch aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in gelbweissen perlglänzenden Schuppen gefällt. Die wässerige Lösung von Ferrocyankalium wird durch die

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 471.

Salze der Erdalkalien, der Erden und Metalloxyde meistens gefällt, indem sich unlösliche Ferrocyanmetalle oder Doppelverbindungen von Kaliumferrocyanür mit anderen Metallferrocyanüren (s. Ferrocyanmetalle, 1ste Aufl. Bd. III, S. 66) bilden.

Das wasserfreie Kaliumferrocyanür schmilzt bei Abschluss der Luft kurz vor dem Glühen, unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von Cyankalium und Kohlenstoffeisen (oder einem Gemenge von Kohle mit Eisen). Enthält das Salz noch Wasser, so entwickelt sich durch Zerlegung desselben mit etwas Cyan Ammoniak, dessen Geruch bemerkbar ist oder etwas Cyanammonium, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sumpfgas. Wird das trockene Ferrocyankalium mit hinreichend Kali oder kohlensaurem Kali erhitzt, so geht kein Stickstoff fort, der Rückstand enthält alles Cyan an Kalium gebunden als Cyankalium und cyansaures Kali gemengt mit metallischem Eisen, das sich in der schmelzenden Masse zu Boden setzt. Auf dieser Zersetzung beruht die Darstellung des unreinen sogenannten Liebig'schen Cyankaliums, wie es jetzt vielfach in der Technik zu den galvanischen Vergoldungen benutzt wird (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 274). Wird das Ferrocyankalium für sich oder nach Zusatz von kohlensaurem Kali bei Zutritt von Luft geglüht, so bildet sich statt Cyankalium cyansaures Kali. Dasselbe Salz bildet sich beim Glühen von Ferrocyankalium mit reducirbaren Metalloxyden, wie Bleioxyden, Eisenoxyden u. s. w., wobei diese letzteren Oxyde zu Metall reducirt werden. Das geschmolzene Ferrocyankalium verhält sich hier gegen die Oxyde und gegen Schwefelmetalle natürlich ganz wie reines Cyankalium (s. d.), da es beim Schmelzen sich ja in Cyankalium umwandelt.

Das feste wie das gelöste Blutlaugensalz soll durch Einwirkung von directem Sonnenlicht eine Zersetzung erleiden, indem sich etwas Blausäure entwickelt und Eisenoxydhydrat oder Berlinerblau sich abscheidet, wonach die Flüssigkeit dann alkalisch reagirt. Auch beim längeren Kochen von gelöstem Blutlaugensalz findet eine Zersetzung statt, es entweicht etwas Ammoniak, und die vorher neutrale Lösung reagirt jetzt alkalisch. Das gelöste Salz wird durch den galvanischen Strom zersetzt; es bildet sich am positiven Pol rothes Blutlaugensalz, am negativen Pol scheidet sich Wasserstoffgas ab und Kali wird hier frei.

Der gewöhnliche Sauerstoff verändert das Blutlaugensalz nicht; in einer Ozon haltenden Atmosphäre verwandelt das Salz sich von aussen nach innen in Kaliumferridcyanür; diese Veränderung findet daher schnell z. B. statt in einer Flasche, die feuchten Phosphor in Berührung mit Luft enthält.

Wässeriges Blutlaugensalz wird durch Einwirkung von fein zerriebenem Bleihyperoxyd schon in der Kälte, leichter in der Wärme in rothes Blutlaugensalz umgewandelt, bei mehrstündigem Kochen vollständig; es bildet sich zugleich kohlensaures Alkali und basisch-kohlensaures Bleioxyd. Feingepulvertes Manganhyperoxyd wirkt ähnlich, aber weniger leicht; bei gleichzeitigem Zusatz von verdünnter Säure erfolgt aber auch die Bildung von Ferridcyankalium schnell. Uebermangansäre giebt damit hauptsächlich Ferridcyankalium und etwas salpetersaures Kali.

Mit Braunstein und Vitriolöl erhitzt, soll das trockene Blutlaugensalz, nach Döbereiner, Cyansäure entwickeln.

Chlor verwandelt das gepulverte wie das gelöste Blutlaugensalz zunächst in Chlorkalium und rothes Blutlaugensalz (s. d. Art.), welches letztere Salz durch weitere Einwirkung von Chlorgas weiter zersetzt wird; Brom wirkt in gleicher Weise.

Jod löst sich leicht in gelöstem Blutlaugensalz und verwandelt es ähnlich wie Chlor in Ferridcyankalium; bei Anwendung von nicht zu viel Jod erscheint die Lösung olivengrün, und wenn die Flüssigkeit hinreichend concentrirt ist, so scheidet sich beim Erkalten eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung von Jodkalium und Ferridcyankalium $KI + K_3 Cfy_2$ ab. Wird ein Ueberschuss von Jod in Ferrocyankalium gelöst, so ist die Flüssigkeit dunkelroth, hinterlässt beim Verdampfen eine weisse amorphe, nicht genau untersuchte Salzmasse, welche auch Jodkalium neben Ferridcyankalium enthält.

Wird wasserfreies Blutlaugensalz mit Schwefel bis etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich Kaliumrhodanür (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 288), gemengt je nach der Temperatur mit Eisencyanür, Eisenrhodanür oder Mellonverbindungen (s. d. Art.), oder Schwefeleisen.

Mit starker Salpetersäure erhitzt, wird das Blutlaugensalz zersetzt, es bildet sich Cyangas, Stickgas, Stickoxyd und Kohlensäure neben salpetersaurem Kali und Eisenoxyd; in mässig starker Salpetersäure löst es sich mit kaffeebrauner Farbe: die Lösung enthält jetzt Nitroferridcyankalium oder Nitroprussidkalium (s. 1. Aufl. Bd. V, S. 581).

Wässerige Chlorsäure und Jodsäure sollen das Blutlaugensalz unter Abscheidung von Chlor oder Jod und Bildung von rothem Blutlaugensalz zersetzen.

Wird 1 Thl. Blutlaugensalz mit 9 Thln. Schwefelsäurehydrat erhitzt, so entwickelt sich, nach Fownes, fast reines Kohlenoxydgas, während der Rückstand die Sulfate von Kali, Ammoniak und Eisenoxydul enthält. Das Blutlaugensalz erwärmt sich beim Uebergiessen mit der Schwefelsäure, es bildet sich zuerst eine weisse Salzmasse, die sich beim Erhitzen klar löst, und beim Erkalten scheidet sich dann ein perlmutterglänzendes Doppelsalz aus schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali ab, dessen Zusammensetzung $KO . SO_3 + 2(Fe_2O_3 . 3 SO_3)$, nach Fownes ein Tripelsalz $KO . SO_3 + NH_4O . SO_3 + 2 (Fe_2O_3 . 3 SO_3)$ ist. Das anfangs sich entwickelnde Kohlenoxydgas enthält etwas Kohlensäure (etwa $^1/_7$ Vol.) beigemengt; sobald das Schäumen beginnt, bildet sich reines Kohlenoxydgas, dessen Entwickelung dann auch ohne Erhitzen von aussen einige Zeit fortgeht; beim späteren stärkeren Erhitzen entwickelt sich auch etwas schweflige Säure. Aus 1 Unze Blutlaugensalz wurden 500 Cubikzoll gereinigtes Kohlenoxyd erhalten (Grimm und Ramdohr [1]).

Nach Merk wird beim raschen Erhitzen von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure etwas Cyanwasserstoff oder Rhodanwasserstoff und Ameisensäure erhalten, Thomson erhielt schweflige Säure und ein brennbares Gas, von dem 1 Vol. nach seiner Angabe die Elemente von 1 Vol. Kohlenoxyd und $^1/_3$ Vol. Wasserstoff enthält.

Chromsäure so wie chromsaures Kali verwandelt das gelbe Blutlaugensalz in rothes, unter Abscheidung einer grünlichen Materie.

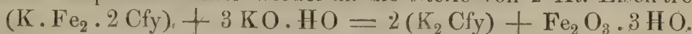
Wasser haltende stärkere Säuren zersetzen gelöstes gelbes

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 127; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 186; Chem. Gaz. 1855, p. 201.

Blutlaugensalz in der Kälte unter Bildung von Ferrocyanwasserstoff, welche bei Gegenwart von hinreichend Wasser gelöst bleibt, bei Zusatz von Aether und Alkohol scheidet sie sich ab; wird eine kalt gesättigte Lösung von Blutlaugensalz allmälig mit dem gleichen Volumen starker eisenfreier Salzsäure versetzt, so scheidet sich weisse Ferrocyanwasserstoffsäure ab, die in starker Salzsäure fast unlöslich ist.

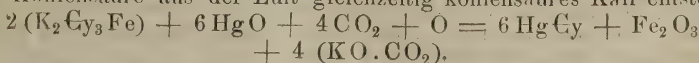
Wird das Blutlaugensalz mit Wasser und verdünnter Säure erhitzt, so findet eine Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure statt, es entwickelt sich Cyanwasserstoff und es bleibt ein bläulich- oder grünlichweisser Rückstand; es werden hierbei $^2/_3$ bis $^3/_4$ des Cyans vom Blutlaugensalz in Cyanwasserstoffsäure (s. d. Art.) verwandelt, und der Rückstand enthält (wenn die Zersetzung mit Schwefelsäure vorgenommen war) neben schwefelsaurem Kali eine Verbindung von Cyan, Eisen und Kalium, welche alles Eisen des Blutlaugensalzes enthält; nach Wackenroder ist die empirische Zusammensetzung desselben 2 K . 3 Fe 5 Ɛy; nach Mitscherlich 1 K 2 Fe 3 Ɛy; nach letzterer Angabe lässt sie sich als Kalium-Eisenferrocyanür betrachten, d. h. als Blutlaugensalz, in welchem die Hälfte des Kaliums durch 1 Atom Eisen ersetzt ist, $\left.\begin{matrix}K\\Fe\end{matrix}\right\}$ Cfy, oder sie lässt sich als eine Doppelverbindung von K Ɛy + 2 Fe Ɛy betrachten, während das Blutlaugensalz 2 K Ɛy + Fe Ɛy ist. Dieser Rückstand wird an der Luft blau, durch verdünnte Salpetersäure verwandelt er sich in einen prächtig violettblauen Körper, während sich salpetersaures Kali bildet; der violettblaue Körper ist, nach Williamson, eine Verbindung von K + 4 Fe + 6 Ɛy und 4 HO, vielleicht eine Verbindung von Cyankalium mit Eisencyanür und Eisencyanid und Wasser = K Ɛy + 2 Fe Ɛy + Fe_2 $Ɛy_3$ + 4 HO, oder ein Kalium-Eisenferrocyanid, $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}$ 2 Cfy + 4 HO. Dieser blaue Körper verwandelt sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure in einen dunkel sammetgrünen Körper, der auf 5 Aeq. Eisen nahezu 7 Aeq. Cyan und 5 Aeq. Wasser, aber nur unwesentliche Mengen Kali enthält; vielleicht ist es eine dem Eisenoxyd entsprechende Ferridcyanverbindung, Eisenferridcyanid, $Fe_2(Cfy)_2$ + 4 HO (vergl. 1. Aufl. Bd. III, S. 60). Das blaue Kalium-Eisenferridcyanür giebt mit Kalilauge gekocht Eisenoxydhydrat und gelbes Blutlaugensalz, indem 3 Aeq. Kalium hier wieder an die Stelle von 2 At. Eisen treten:



$$(K . Fe_2 . 2\,Cfy) + 3\,KO . HO = 2\,(K_2\,Cfy) + Fe_2O_3 . 3\,HO.$$

Mit gelöstem gelben Blutlaugensalz erwärmt, verwandelt der blaue Niederschlag dieses durch Entziehung von Kalium in rothes Blutlaugensalz und in ein hellblaues Salz, vielleicht eine Doppelverbindung von Kalium und Eisen mit Ferrocyan, $2\left(\left.\begin{matrix}K\\Fe\end{matrix}\right\}Cfy\right) + \left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}2\,Cfy$, entsprechend dem gelben Blutlaugensalz, in welchem 1 At. Kalium durch 1 At. Fe, und 3 At. Kalium durch 1 At. Fe_2 ersetzt ist (Williamson).

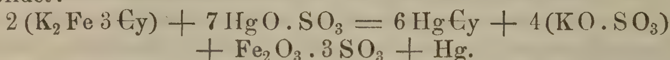
Mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, zersetzt das gelbe Blutlaugensalz sich allmälig unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat (durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft), welches aber noch etwas Cyankalium zurückhält, und Cyanquecksilber, während durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft gleichzeitig kohlensaures Kali entsteht:



$$2\,(K_2\,Ɛy_3\,Fe) + 6\,HgO + 4\,CO_2 + O = 6\,Hg\,Ɛy + Fe_2O_3$$
$$+ 4\,(KO . CO_2).$$

Beim Kochen der Lösung mit wenig Quecksilberoxyd soll sich ein in blassgelben rhombischen Tafeln krystallisirendes Salz (vielleicht ein Doppelsalz von Cyanquecksilber mit Ferrocyankalium) bilden.

Durch Kochen von 1 Thl. Blutlaugensalz, 2,5 Thl. schwefelsaurem Quecksilberoxyd und 8 Thln. Wasser bildet sich Cyanquecksilber neben schwefelsaurem Kali und Eisenoxyd, während sich ein Niederschlag von reducirtem Quecksilber mit wenig grünlich-weissem Pulver bildet:



$$2\,(K_2Fe\,3\,Cy) + 7\,HgO\,.\,SO_3 = 6\,HgCy + 4\,(KO\,.\,SO_3) + Fe_2O_3\,.\,3\,SO_3 + Hg.$$

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder mit Quecksilberchlorid gekocht, bildet sich ein in weissen glimmerartigen Blättchen krystallisirendes Doppelsalz $HgCy\,.\,KCy + 2\,HO$ (Desfosses). Mit Jodquecksilber gekocht, soll sich ein in Blättchen krystallisirendes Doppelsalz von Jodkalium mit Cyanquecksilber bilden.

Mit nicht überschüssigem salpetersauren Kali geglüht, bildet das Blutlaugensalz unter Verpuffung ein Gemenge von Cyankalium mit cyansaurem Kali und Eisenoxyd oder Eisen und Kohle, bei hinreichend Salpeter bildet sich hauptsächlich cyansaures Kali (s. d. Art.).

Mit salpetersaurem Ammoniak geglüht, giebt es Kali und Eisenoxyd. Mit Chlorammonium erhitzt, giebt es Cyanammonium, das sich verflüchtigt, und Chlorkalium und Chloreisen, die im Rückstand bleiben.

Das käufliche Blutlaugensalz enthält häufig schwefelsaures Kali, oft selbst in merkbarer Menge, ohne dass das Aussehen darunter leidet (Otto fand bis zu 14 Proc.); man reinigt es durch Umkrystallisiren nur schwierig, am besten nach Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium oder essigsaurem Baryt; zur Abscheidung von Chlorkalium oder essigsaurem Kali wird das Filtrat wiederholt krystallisirt oder mit Weingeist gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Im Grossen lässt das Sulfat sich vollständig ausscheiden, wenn man die Lösung auf 35° B. (1,31 specif. Gewicht) eindampft, wobei sich das meiste schwefelsaure Kali abscheidet, die helle Lauge abzieht, auf 30° B. (1,26 specif. Gewicht) verdünnt und erkalten lässt; es schiesst jetzt reines Blutlaugensalz an. Bei gleicher Behandlung der Mutterlauge wird noch mehr reines Salz erhalten. Für technische Zwecke schadet übrigens der Gehalt an schwefelsaurem Kali meistens nicht direct, sondern nur durch den geringeren Gehalt an Cyanmetall.

Um den Gehalt an gelbem Blutlaugensalz in einer Lösung zu bestimmen, benutzten de Haen[1]) und Slater[2]) das Verhalten des Salzes gegen Uebermangansäure. De Haen nimmt als Normallösung eine Flüssigkeit, welche in 1 Liter 20 Grm. reines krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz enthält; er nimmt bei jedem Versuch 10 C.C. dieser Lösung, verdünnt mit 250 C.C. Wasser, fügt Salzsäure zu, und setzt nun eine Lösung von übermangansaurem Kali hinzu, bis die reingelbe Farbe der Flüssigkeit durch die Bildung von Ferridcyanwasserstoff in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 160; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 127; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 741; Pharm. Centralbl. 1854, S. 766. — [2]) Chem. Gaz. 1855, p. 460; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 319; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 421.

Rothgelb übergangen ist, was sich auf einer weissen Unterlage leicht erkennen lässt:



$$10\,H_2Cfy + Mn_2O_7 + 2\,HCl = 5\,(H_3\,.\,2\,Cfy) + 2\,MnCl + 7\,HO.$$

Slater setzt zu der Normallösung von Blutlaugensalz so lange übermangansaures Kali, bis der letzte Tropfen keine grüne Färbung mehr hervorbringt.

Da das Blutlaugensalz aber sonst auch reducirende Beimengungen enthalten kann, so muss es zuerst als Berlinerblau gefällt, sehr sorgfältig ausgewaschen und dann durch reines Kali wieder in Blutlaugensalz verwandelt werden; nun in der angegebenen Weise untersucht, giebt es richtige Resultate (Hoffmann).

Brunnquell bestimmt die Menge Blutlaugensalz aus der Menge Eisenoxydsalz, das zur vollständigen Fällung einer bestimmten Menge desselben erfordert wird. Er stellt zu dem Ende eine Eisenoxyd-Probeflüssigkeit dar, indem er 83,60 Grm. reinen krystallisirten Eisenvitriol in etwas Wasser löst, erhitzt und kochend mit Salpetersäure vollständig oxydirt; durch Verdünnen der Salzlösung auf 1 Liter Lösung erhält man eine Flüssigkeit, von der 100 C. C. genau 10 Grm. reines Blutlaugensalz fällen; dabei ist darauf Rücksicht genommen, dass die Zersetzung nach der Gleichung

$$3\,(K_2\,.\,Cfy + 3\,aq.) + 2\,Fe_2O_3 = 6\,KO + 2\,Fe_2\,.\,Cfy_3 + 9\,HO$$

vor sich geht, und dass zugleich etwas Kaliumferrocyanür mit dem Berlinerblau niederfällt, nach Brunnquell gerade $^1/_{20}$ der zur Umsetzung des Eisenoxyds nöthigen Menge; 10 Grm. Blutlaugensalz erfordern also 2,406 Grm. reines Eisenoxyd. Man löst daher 10 Grm. der Schmelze in Wasser, setzt dann aus der Bürette einige Tropfen der titrirten Eisenoxydlösung, darauf ein wenig verdünnte Salzsäure, bis der anfangs braune Niederschlag blau geworden ist, und dann von der Probeflüssigkeit hinzu, so lange sich Berlinerblau bildet. Um den Endpunkt der Reaction zu erkennen, lässt man einen Tropfen der blauen Flüssigkeit auf Fliesspapier fallen, es bildet sich um den blauen Niederschlag bald ein farbloser Rand, den man mit verdünnter Eisenoxydlösung prüft; man setzt nun zu der zu prüfenden Flüssigkeit so lange von der Eisenlösung zu, bis die Probe auf dem Filtrirpapier auf Zusatz von Eisensalz sich braun färbt (durch Bildung von Schwefelcyaneisen), oder bis sie sich auf Zusatz von Blutlaugensalz blau färbt, in Folge eines geringen Ueberschusses von Eisenoxydsalz (Brunnquell [1]).

Das Blutlaugensalz ist sehr wichtig als Reagens, so wie zur Darstellung von den verschiedensten Cyanverbindungen: Blausäure, Cyanmetallen, cyansauren Salzen, namentlich auch zur Darstellung von Berlinerblau, welches in der Industrie eine bedeutende Anwendung findet (s. d. Art.); Augendre [2]) hat vorgeschlagen, eine Mischung von 1 Thl. krystallisirtem Ferrocyankalium mit 2 Thln. Zucker und 2 Thln. chlorsaurem Kali als Schiesspulver zu benutzen, ein Vorschlag, der nur insofern etwa Beachtung finden könnte, als dieses Pulver die Finger nicht beschmutzt; sonst ist es in jeder Hinsicht weniger zweckmässig als das gewöhnliche Schiesspulver.

Bei dem Umstande, dass Potasche ungleich theurer ist als Soda,

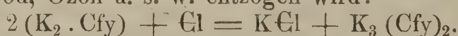
---

[1]) Polyt. Centralbl. 1853, S. 771.
[2]) Compt. rend. T. XXX, p. 179.

hat man vorgeschlagen, Ferrocyannatrium als Blutlaugensalz statt des Ferrocyankaliums in den Handel zu bringen; die Fabrication jenes Salzes ist aber, weil es schwierig krystallisirt, nicht empfehlenswerth, so lange man es mit so unreinen Laugen zu thun hat; etwas anderes wäre es, wenn die Lauge, wie es nach dem Vorschlage von Brunnquell (s. S. 197) der Fall sein würde, neben dem Blutlaugensalz nur noch kohlensaures Alkali enthielte, wobei dann eine sorgfältige Reinigung nicht so durchaus erforderlich ist. *Fe.*

Blutlaugensalz, grünes, s. S. 193.

Blutlaugensalz, rothes; Kaliumferridcyanür, Ferridcyankalium, Kalium-Eisencyanid, rothes Cyaneisenkalium, Gmelin'sches Salz, in wässeriger Lösung als blausaures Eisenoxyd-Kali bezeichnet. Dieser interessante Körper ist von L. Gmelin [1]) entdeckt. Seine empirische Formel ist $K_3Fe_2Cy_6$, die rationelle $= K_3(Cfy)_2$ oder K_3Cfdy, worin $Cfdy = Fe_2Cy_6$ oder $= 2\,Cfy$ ist; nach Berzelius ist die Verbindung Cyankalium mit Eisencyanid, $3\,KCy + Fe_2Cy_3$ (vergl. weiter Ferridcyan). Dieses Salz bildet sich, wenn dem gelben Blutlaugensalz der vierte Theil des Kaliums durch Chlor, Jod, Ozon u. s. w. entzogen wird:



$$2\,(K_2\,.\,Cfy) + Cl = KCl + K_3(Cfy)_2.$$

Es entsteht also eigentlich in analoger Weise wie etwa ein Oxydsalz aus einem Oxydulsalz, oder wie ein höheres Oxyd aus einem niederen Oxyd dargestellt wird durch Entziehung eines aliquoten Theils des Metalls. Das rothe Blutlaugensalz bildet sich auch bei Zersetzung des gelben Salzes durch Elektrolyse, wobei es sich am positiven Pol abscheidet, während am negativen Pol Kali und Wasserstoff auftritt.

Man stellt das rothe Blutlaugensalz so dar, dass man in eine kalte verdünnte Auflösung von gelbem Blutlaugensalz Chlorgas langsam und unter öfterem Umrühren so lange einleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit eine ganz verdünnte Auflösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd (welche vollkommen frei von Chlorür oder Oxydulsalz sein muss) nicht mehr blau fällt, sondern nur braun färbt; es wird dann sogleich das Einleiten von Chlorgas unterbrochen, weil sonst das Salz weiter zersetzt würde (s. unten), man dampft die Flüssigkeit bei Siedhitze rasch ein, setzt ein wenig Kalilauge (zu viel Kali würde leicht eine Rückbildung von gelbem Blutlaugensalz veranlassen) zu, um den etwa vorhandenen grünen Niederschlag (s. Berlinergrün) zu zersetzen, filtrirt das dabei sich ausscheidende Eisenoxydhydrat ab, und lässt durch langsames Erkalten krystallisiren. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch mehr Ferridcyankalium erhalten, zuletzt aber ist es mit Chlorkalium verunreinigt.

Die Umwandlung von gelbem in rothes Blutlaugensalz kann natürlich auch statt durch Chlorgas mittelst chlorsaurem Kali und Salz-

[1]) Gmelin, Schweigger's Journ. Bd. XXXIV, S. 325. Posselt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 168. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 146. Boudault, Journ. de pharm. [3.] T. VII, p. 437; Jahresber. v. Berzelius, XXVI, S. 240. Mercer, Philosoph. Mag. [3.] T. XXXVI, p. 126. Monthiers, Journ. de pharm. [3.] T. XI, p. 254; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 479. Wallace, Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 77; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 77; Pharm. Centralbl. 1854, S. 567; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 377 u. 743.

säure bewirkt werden, oder indem man, nach Walter, eine siedend heisse Lösung von 1 Thl. Ferrocyankalium in 10 bis 15 Thln. Wasser mit festem Chlorkalk vermischt, bis Eisenoxydsalze nicht mehr blau gefällt werden, dann rasch filtrirt und mit kohlensaurem Kali zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Diese Methoden sind wegen der Beimengung grösserer Quantitäten von Chlorkalium oder Chlorcalcium wenig geeignet ein reines Salz zu liefern, und sie werden daher nur unter Umständen zweckmässig anwendbar sein.

Die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in rothes durch freies Ozon erfolgt langsam (s. Ozon 1. Aufl. Bd. V, S. 851); schneller erfolgt diese Umwandlung, wenn man die Lösung des gelben Salzes mit feingepulvertem Manganhyperoxyd oder besser Bleihyperoxyd kocht; bei letzterem ist nach zweistündigem Kochen die Zersetzung vollständig, es bleibt reines und kohlensaures Bleioxydhydrat zurück, während beim Abdampfen der filtrirten Lösung rothes Blutlaugensalz krystallisirt, in der Mutterlauge aber kohlensaures Kali bleibt (Schönbein).

Wird der bei der Darstellung von Cyanwasserstoff aus Ferrocyankalium mit verdünnter Säure erhaltene weissliche Niederschlag durch Behandlung mit Salpetersäure in Kalium-Eisenferrocyanid (s. S. 203) verwandelt, und dieses, so dass es in Ueberschuss bleibt, mit gelbem Blutlaugensalz digerirt, so geht das letztere vollständig in rothes Blutlaugensalz über, während der Rückstand, der Kalium aufgenommen hat, blassblau geworden ist (Williamson).

Zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes im Grossen wird immer das gelbe Blutlaugensalz mit Chlor behandelt, theils auf trockenem, meistens auf nassem Wege. Auf trockenem Wege stellt man rothes Blutlaugensalz dar, indem man über gepulvertes gelbes Blutlaugensalz, das auf einer grösseren Fläche ausgebreitet ist, ähnlich wie der Kalk bei der Chlorkalkbereitung, Chlorgas leitet, bis eine gelöste Probe verdünnte Eisenoxydsalze braun färbt, ohne sie zu fällen. Das Product, ein bläulich grünliches Pulver, ist ein Gemenge von rothem Blutlaugensalz mit Chlorkalium, es enthält aber auch entweder Zersetzungsproducte des ersteren oder noch unzersetztes gelbes Blutlaugensalz.

Gewöhnlich wird das Ferridcyankalium in den Fabriken auf nassem Wege dargestellt, indem man in der oben beschriebenen Weise die Lösung mit Chlorgas behandelt. Zimmermann [1]) löst in der Wärme gelbes Blutlaugensalz so weit in heissem Wasser, dass die warme Flüssigkeit 1,09 specif. Gewicht (12° B.) zeigt, und leitet dann langsam Chlorgas ein, bis bei der Reaction auf Eisenoxydsalz die reine braune Färbung entsteht, wobei aber auch ein Ueberschuss von Chlor zu vermeiden ist. Die Lauge wird dann in kupfernen Pfannen unter Sieden auf 1,22 (27° B.) eingedampft, worauf sie in die Krystallisircylinder kommt, welche in einem 25° C. heissen Raum stehen. Nach 36 Stunden wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, die erstere wird wiederholt eingedampft, so lange sich noch rothe Krystalle abscheiden; erscheinen die Krystalle gelb, so muss die Lauge wieder mit Chlorgas behandelt werden. Die letzte Mutterlauge enthält nun hauptsächlich Chlorkalium, daneben aber auch nothwendig noch etwas rothes (zuweilen auch gelbes) Blutlaugensalz; um dieses zu gut zu ma-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 211.

chen, dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ab zur Darstellung von Blaupulver (s. d. Art.) oder fällt sie mit Eisenvitriollösung, worauf man den Niederschlag als Berlinerblau oder Turnbull's Blau verwendet, oder ihn mit Kalilauge zersetzt, und das Filtrat wieder mit Chlorgas behandelt.

Das auf eine oder andere Weise erhaltene rothe Blutlaugensalz wird nöthigenfalls durch Auflösen in heissem Wasser und Abdampfen der Lösung in oft zollgrossen Krystallen erhalten; diese sind stark glänzende morgenrothe oder hyacinthrothe durchsichtige Prismen oder Tafeln; nach Schabus [1]) ist die Grundform rhombisch, die Verhältnisse der Brachydiagonale zur Makrodiagonale und zur Hauptaxe sind bei denselben = 1,2418 : 1,6076 : 1; die gewöhnliche Formen = ∞ P, $\infty \breve{P} \infty$, P, $\bar{P}$ 2 und $\frac{3}{2} \breve{P} \frac{3}{2}$; dadurch dass auf einer Seite des brachydiagonalen Hauptabschnitts $\bar{P}$ 2 mit $\frac{3}{2} \breve{P} \frac{3}{2}$, auf der anderen mit ∞ P und $\infty \breve{P} \infty$ in Combination treten, entstehen nach ihm Krystalle von monoklinometrischem Ansehen. Kopp [2]) fand Krystalle von unzweifelhaft monoklinometrischem Habitus, $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot + P \cdot - P$; Orthodiagonale : Klinodiagonale : Hauptaxe = 0,7457 : 1 : 0,5985; Winkel der beiden letzteren 72°,27′; im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P$ = 76° 4′; $+ P : + P$ = 105° 4′; $- P : - P$ = 119° 28° (+ P hier wäre identisch mit $\bar{P}$ 2, und — P mit $\frac{3}{2} \breve{P} \frac{3}{2}$ von Schabus. Durch Zwillingsbildung, Zwillingsfläche parallel $\infty P \infty$, entstehen hier dem Anschein nach gerade rhombische Krystalle. Das specifische Gewicht des Salzes ist 1,800 (Schabus), 1,845 (Wallace); es schmeckt salzig, schwach zusammenziehend, reagirt neutral (Gmelin), giebt ein pomeranzengelbes Pulver. Das Salz löst sich leicht in Wasser, eine sehr verdünnte Lösung erscheint noch stark gelb gefärbt; ein Theil Salz löst sich

bei	4°,4 C.	in	3,03	Thln. Wasser;	specif.	Gew.	der	Lösung	1,151
»	10°	»	2,73	»	»	»	»	»	1,164
»	15°,6	»	2,54	»	»	»	»	»	1,178
»	37°,8	»	1,70	»	»	»	»	»	1,225
»	100°	»	1,29	»	»	»	»	»	1,250
»	104°	»	1,22	»	»	»	»	»	1,265.

Die concentrirte Lösung siedet bei 104° C., sie wird durch Weingeist gefällt, doch ist das Salz auch in Weingeist nicht ganz unlöslich.

Die Krystalle sind wasserfrei, verknistern aber beim Erhitzen lebhaft, geben Cyangas und etwas Stickgas, während der Rückstand Cyankalium, Blutlaugensalz, Berlinerblau, eine paracyanartige Masse, Kohle und Eisen enthält; in der Kerzenflamme verbrennt das Salz unter Knistern und Funkensprühen; mit Kupferoxyd erhitzt, verglimmt es; mit salpetersaurem Ammoniak erhitzt, verpufft es lebhaft, wobei im Anfang gelbes Blutlaugensalz entsteht.

Die wässerige Lösung des Salzes hält sich im Dunkeln, zersetzt sich aber im Sonnenlicht, ebenso bei längerem Kochen, indem sich Ferrocyankalium bildet.

Bei der Elektrolyse des gelösten Salzes bildet sich am negativen Pol wieder Ferrocyankalium.

---

[1]) Berichte d. Wien. Akad. 1850, Mai. S. 582.
[2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 359 Anmerk.

Chlor, im Ueberschuss einwirkend, zersetzt das gelöste Ferridcyankalium, es entwickelt sich Chlorcyan und Blausäure, während die Flüssigkeit sich dunkelroth färbt, beim Stehen derselben an der Luft, schneller auf Zusatz von Alkali oder beim Kochen für sich scheidet sich ein grüner Niederschlag ab, sogenanntes Berlinergrün.

Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlorgas.

Salpetersäure löst das rothe Blutlaugensalz ähnlich wie das gelbe mit brauner Farbe; wahrscheinlich entsteht hier auch eine Nitroverbindung.

Schwefelsäurehydrat zersetzt das gepulverte Ferridcyankalium, die Masse wird blassgelb, beim Erhitzen bläulichweiss und zähe; später entwickeln sich brennbare Gase, Kohlenoxyd wahrscheinlich. In der wässerigen Lösung des Salzes bringt Schwefelsäurehydrat einen grünen Niederschlag hervor, der hauptsächlich wasserhaltendes Ferridcyaneisen und etwas Kalisalz enthält, beim Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure aber blau wird, indem sich durch Zersetzung von etwas Cyan Ammoniaksalz bildet, wahrscheinlich noch Kohlenoxyd entwickelt.

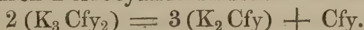
Wässerige Säuren zersetzen das rothe Blutlaugensalz unter Bildung von Ferridcyanwasserstoffsäure, welche letztere sich bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erhitzen schnell zerlegt unter Entwickelung von Cyanwasserstoff und Abscheidung eines blauen Niederschlags. Beim Kochen von in Wasser gelöstem Salz mit Quecksilberoxyd bildet sich Cyanquecksilber, während alles Eisen sich als pulveriges Eisenoxyd abscheidet, das aber etwas Cyan und Kalium hartnäckig zurückhält.

Das Ferridcyankalium wird durch Kalihydrat bei Gegenwart von oxydirbaren Körpern leicht durch Aufnahme von Kalium in Ferrocyankalium übergeführt, es wirkt hier also durch Freimachen von Sauerstoff aus dem Kali, und unter Umständen sehr energisch oxydirend; so z. B. giebt:



$$K_3 Cfy_2 + KO + PbO = 2(K_2 Cfy) + PbO_2.$$

Andere Körper bilden Ferrocyankalium, indem sie Ferrocyan entziehen und dadurch Ferrocyanür bilden:



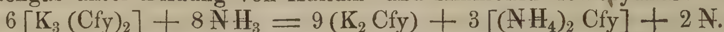
$$2(K_3 Cfy_2) = 3(K_2 Cfy) + Cfy.$$

Wenn man zu der Lösung von rothem Blutlaugensalz neben freiem Kali die Hydrate von Chromoxyd, Bleioxyd, Manganoxydul oder Zinnoxydul hinzusetzt (oder die betreffenden Salze mit überschüssigem Alkali vermischt), so bildet sich neben Ferrocyankalium Chromsäure, Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd oder Zinnsäure. Kobalt- und Nickeloxydul und Wismuthoxyd oxydiren sich hierbei nicht; Silbersalze und Goldchlorid zersetzen sich mit dem Ferridcyankalium unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Bildung von Doppelcyanüren von Cyankalium mit Cyansilber und Cyangold.

Die wässerige Lösung des Ferridcyankaliums wird durch Zusatz von Arsen, Antimon, Zinn, Wismuth, Blei, Eisen und Zink, langsamer durch Kupfer, Kadmium, Quecksilber und Silber in gelbes Blutlaugensalz übergeführt; oft erfolgt diese Umwandlung schneller bei gleichzeitigem Zusatz von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd. Nach Schönbein bleiben Eisen und Zink in der wässerigen Lösung bei vollständigem Luftabschluss unerklärter Weise wochenlang blank ohne sich zu verändern, während bei Luftzutritt sich bald unter Entfärbung der

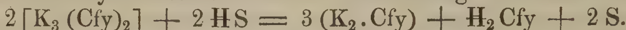
Flüssigkeit gelöstes Ferrocyankalium und ein unlösliches Ferrocyanmetall bildet.

Auch Phosphor zersetzt das Ferridcyankalium langsam, schneller phosphorige und unterphosphorigsaure sowie schweflige Säure, wie auch die Salze dieser Säuren und der unterschwefligen Säure, indem sich Phosphorsäure oder Schwefelsäure bildet. Stickoxyd und Untersalpetersäure oxydiren sich dadurch zu Salpetersäure; Stickoxydul wird dagegen nicht verändert. Ammoniak entwickelt mit Ferridcyankalium Stickgas unter Bildung von Kalium- und Ammoniumferrocyanür:



$$6\,[K_3\,(Cfy)_2] + 8\,NH_3 = 9\,(K_2\,Cfy) + 3\,[(NH_4)_2\,Cfy] + 2\,N.$$

Schwefelwasserstoff zersetzt die wässerige Lösung in Blutlaugensalz und Ferrocyanwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel:



$$2\,[K_3\,(Cfy)_2] + 2\,HS = 3\,(K_2 . Cfy) + H_2 Cfy + 2\,S.$$

Auch die Wasserstoffverbindungen von Arsen, Antimon, Phosphor, Selen und Tellur wirken zerlegend, unter Bildung von Ferrocyankalium.

Von organischen Körpern bewirken viele diese Umwandlung: Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronsäure, Harnsäure, Kreosot, Cinchonin und Morphin, dagegen nicht Chinin und Strychnin (Boudault). Aether, Weingeist und Zucker bewirken die Umwandlung der wässerigen Lösung für sich aber nicht leicht, merkbar schneller bei Zusatz von Eisenoxydsalz, wo sich bald Berlinerblau abscheidet. Oxalsäure wird nicht oxydirt, die Gegenwart dieser Säure macht sogar, dass Schwefelwasserstoff, Zucker und andere Körper nicht mehr die Umwandlung der wässerigen Lösung in Ferrocyankalium bewirken.

Viel energischer als die wässerige Lösung wirkt die alkalische Lösung des Ferridcyankaliums oxydirend; es erfolgen hier alle oben genannten Oxydationen und die Bildung von Ferrocyankalium sehr rasch; Schwefel und Phosphor und die niedrigeren Oxydationsstufen dieser Metalloide so wie Jod bilden Schwefelsäure, Phosphorsäure und Jodsäure; ebenso bewirkt Jod- oder Schwefelkalium rasch die Umwandlung des rothen Salzes. Oxalsäure wird zu Kohlensäure, Cyankalium zu cyansaurem Kali; Zucker und etwas weniger rasch Gummi, Dextrin, Stärke, Alkohol, und selbst Papier wird zu Kohlensäure und Wasser verbrannt (Wallace). Indigo wird dadurch gebleicht, was Mercer schon früher in der Kattundruckerei angewandt hat; tränkt man mit Indigblau gefärbten Kattun mit Ferridcyankalium und taucht die Probe dann in verdünnte Kalilauge, so erfolgt die Oxydation und Zerstörung der Farbe sogleich.

Das Ferridcyankalium giebt mit den meisten Metalloxydsalzen Niederschläge (s. Ferridcyanmetalle 1ste Aufl. Bd. III, S. 54); charakteristisch ist der dunkelblaue Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen (Turnbull's Blau); mit Eisenoxydsalz giebt es keinen Niederschlag, sondern nur eine braune Färbung; es dient daher als Reagens zur Prüfung der Eisenoxydsalze auf die Gegenwart von Oxydul, so wie umgekehrt die oxydulfreien Eisenoxydsalze zur Prüfung des rothen Blutlaugensalzes auf die Gegenwart von gelbem dienen.

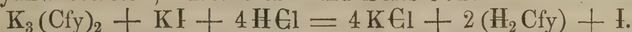
In der Färberei und Druckerei wird Ferridcyankalium für sich oder mit Eisenoxydulsalzen zum Färben von Wolle und Baumwolle angewandt, in gleicher Weise wie früher ausschliesslich gelbes Blutlaugensalz für sich oder mit Eisenoxydsalz; es findet hier oft das sogenannte Blaupulver (s. d.) Anwendung.

Das gewöhnliche rothe Blutlaugensalz enthält meistens etwas Chlorkalium beigemengt, oder gelbes Blutlaugensalz, letzteres erkennbar durch die blaue Fällung mit Eisenoxydsalzen. Zur Bestimmung der Quantität von Ferridcyankalium, was in vielen Fällen Werth haben mag, sind verschiedene Verfahrungsarten vorgeschlagen.

Brunnquell untersucht das rothe Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferridcyankalium, indem er es zuerst in Ferrocyankalium überführt, und dann mit der oben (S. 205) angegebenen titrirten Eisenoxydlösung titrirt. Man nimmt 7,99 Grm. des rothen Blutlaugensalzes, löst es in Wasser, kocht nach Zusatz von einigen Grammen schwefligsauren oder unterschwefligsauren Natron, filtrirt, wenn sich ein Niederschlag bildet, und titrirt wie angegeben. Je 1 CC. der titrirten Eisenoxydlösung entspricht 1 Proc. reines Ferridcyankalium.

De Haen nimmt 10 CC. einer Lösung des Salzes (20 Grm. in 1 Liter), setzt 5 bis 8 CC. concentrirte Kalilauge hinzu, und erhitzt nach Zusatz von 0,5 Grm. fein zerriebenem Bleioxyd, welches in Bleihyperoxyd übergeht. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Ansäuern mit Salzsäure wird eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali (s. Blutlaugensalz, gelbes S. 204) zugesetzt, bis die Flüssigkeit klar und entschieden rothgelb geworden ist. Ist ursprünglich neben dem rothen auch gelbes Blutlaugensalz vorhanden, so wird in einer zweiten Probe die Menge des letzteren bestimmt, indem man ohne die Behandlung mit Bleioxyd sogleich mit Chamäleonlösung titrirt.

Ferridcyankalium mit Jodkalium und Salzsäure versetzt, giebt Ferrocyanwasserstoff, Chlorkalium und freies Jod:



$$K_3(Cfy)_2 + KI + 4\,HCl = 4\,KCl + 2\,(H_2Cfy) + I.$$

Demnach entsprechen 1 Aeq. oder 127 Thle. Jod 1 Aeq. oder 329 Thln. Ferridcyankalium. Bei der auf diese Reaction gegründeten volumetrischen Methode werden 10 CC. Lösung von rothem Blutlaugensalz (0,2 bis 0,4 Grm. Salz enthaltend) mit 10 CC. Jodkaliumlösung (1 Grm. Jodkalium haltend) gemischt, und so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, als die Flüssigkeit sich noch dunkel färbt, worauf das Jod, nach Bunsen's Methode, mit schwefliger Säure (s. Bd. I, S. 918) bestimmt wird (Lenssen [1]).

Wallace [2]) bestimmt das Ferridcyankalium aus der Menge Zinnchlorür, welche nöthig ist es in Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoff überzuführen; die Zersetzung ist hier folgende:



$$2\,[K_3(Cfy)_2] + 2\,SnCl + 2\,HCl = 3\,(K_2Cfy) + H_2Cfy + 2\,SnCl_2.$$

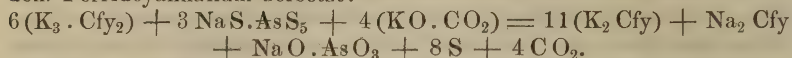
Wallace löst 100 Gran reines Ferridcyankalium in $1^1/_2$ Unzen Wasser und $^3/_4$ Unzen starker Salzsäure, und setzt dann so lange Zinnchlorürlösung (von 1,046 specif. Gewicht) zu, bis die Flüssigkeit entschieden violett oder blau ist ohne alle Einmischung von Grün. Indem dann das zu untersuchende Ferridcyankalium in gleicher Weise behandelt wird, erhält man durch das Maass der Zinnchlorürlösung den Gehalt an reinem Salz.

Genauer scheint das Verfahren von Liesching [3]) zu sein, nach

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 240; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 37; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 742. — [2]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 77; Pharm. Centralbl. 1854, S. 567; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 743. — [3]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 31; Pharm. Centralbl. 1853, S. 388; Dingler's. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 206; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 681.

welcher man das Ferridcyankalium in alkalischer Lösung mit einer Verbindung von Arsenpersulfid vermischt, so lange bis die Flüssigkeit fast farblos und der abgeschiedene Schwefel rein weiss ist. Er wendet das Arsensulfid in der Form von einer Auflösung des krystallisirten Natrium-Arsenpersulfids [1]), $3\,NaS.AsS_5 + 15\,HO$, an, welches sich mit dem Ferridcyankalium zersetzt:



$$6(K_3.Cfy_2) + 3\,NaS.AsS_5 + 4(KO.CO_2) = 11(K_2Cfy) + Na_2Cfy + NaO.AsO_3 + 8\,S + 4\,CO_2.$$

Hiernach zersetzen 100 Thle. rothes Blutlaugensalz 20,6 Thle. krystallisirtes Schwefelnatrium-Schwefelarsen, was nach Liesching mit seinen Versuchen, deren Resultate aber nicht angegeben sind, nahe übereinstimmt. Man löst nun 100 Gran des Ferridcyankaliums (oder statt dessen 5 Grm.) in 2 Unzen (dafür 50 C.C.) Wasser, und setzt hierzu allmälig die Lösung, welche 20 Gran (genauer 20,6 Gran, oder statt dessen 1,03 Grm.) Natrium-Schwefelarsen und 40 bis 60 Gran (2 bis 3 Grm.) trockenes reines kohlensaures Kali oder Natron in 200 Bürettenmaasstheilen Lösung enthält, so dass also 1 Maasstheil Lösung $^1/_4$ Proc. Ferridcyankalium entspricht. Man setzt nun die Probeflüssigkeit allmälig hinzu, bis die Mischung rein weiss geworden ist, und bis einige Tropfen der Flüssigkeit die rothe Farbe von Cochenille-Abkochung nicht mehr zerstören. *Fe.*

Blutroth s. unter **Blutfarbstoffe** S. 173.

Blutsäure ward früher die damals noch nicht für sich bekannte Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelcyanwasserstoff) genannt wegen der beim Zusammenbringen mit Eisenoxydsalzen entstehenden blutrothen Färbung (s. unter Schwefelcyanwasserstoff).

Blutserum, die beim ruhigen Stehen des Blutes sich abscheidende mehr oder weniger klare, meist schwach gefärbte Flüssigkeit (s. unter Blut S. 106).

Blutstein heisst wegen seiner rothen Farbe der faserige, in keilförmigen Stücken vorkommende Rotheisenstein (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 889); er ist meistens nahezu reines Eisenoxyd und dient daher zur Darstellung von Eisenoxydsalzen; wegen seiner Härte dient er, gehörig zugerichtet und gefasst mit einem hölzernen Stiel versehen, als Polirinstrument (*brunissoir*) zum Poliren oder Bruniren von Gold, Silber, Bronze u. dergl., oder gepulvert und geschlämmt zum Schleifen von Glas oder Metallen. *Fe.*

Blutwasser, syn. **Blutserum.**

Bocksäure, syn. mit **Hircinsäure**, s. d.

Bockshornsamen. Der Samen von *Trigonella foenum graecum* L. einem südeuropäischen Sommergewächs aus der Familie der

---

[1]) Man stellt dieses krystallisirte Salz leicht durch Auflösen von Arsenpersulfid in Einfach-Schwefelnatrium dar, oder durch Vermischen der siedenden Lösungen von arseniger Säure in Aetznatron und von Schwefel in demselben Alkali bis keine Fällung von Schwefel mehr eintritt. Beim Erkalten schiesst das Sulfosalz $3\,NaS.AsS_5 + 15\,HO$ in gelben Krystallen an, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die gelbe wässerige Lösung des Salzes hält sich besonders nach Zusatz von kohlensaurem Alkali längere Zeit unzersetzt.

Papilionaceen. Er enthält ein ätherisches Oel von starkem unangenehmen Geruch, ein fettes Oel, einen gelben Farbstoff und reichlich Pflanzenschleim, der durch heisses Wasser ausgezogen werden kann, aber höchst widrig riecht. *Fe.*

Bocksmilch s. Milch (Bd. V, S. 278).

Bocksseife s. Bergseife.

Bockstalg, *Sevum hircinum*, s. unter Talg.

Boden, Ackererde, Ackerkrume, Bauerde, die oberste zur Pflanzencultur benutzte oder nutzbare Decke unsers Erdkörpers. Das Material derselben bilden die Verwitterungsproducte der älteren und neueren Gebirgsarten, denen sich je nach der Beschaffenheit der auf dem Boden stattfindenden Cultur oder der darauf wild wachsenden Pflanzen verschiedenartige Producte der Verwesung von vegetabilischen, auch animalischen Stoffen, die sogenannten Humussubstanzen, beigemischt haben. Der Charakter des Bodens wird vorwiegend durch die mineralischen Bestandtheile bestimmt; die organischen Bestandtheile üben mit Ausnahme der beschränkten Anzahl von Fällen, wo sie, wie im Torf- oder Moorboden und im humosen Waldboden, zu einer selbständigen Ausbildung gelangen, meist nur einen modificirenden Einfluss aus. Nach Beobachtungen Sendtners [1]) über die bayerischen Torfmoore spiegelt sich jedoch auch in den genannten Fällen die Beschaffenheit der mineralischen Grundlage in der Beschaffenheit der Vegetation auf das deutlichste, schärfer als bisher angenommen, ab. — Die Thierwelt in ihren kleinsten Organismen, den Infusorien, trägt zur Bildung des Schlammbodens an den Mündungen mancher Flüsse nicht unwesentlich bei [2]). Ueber die Bildung des Bodens vergl. die Artikel: Verwitterung, Humus, Torf.

In den zu landwirthschaftlichen Culturen benutzten Bodenarten unterscheidet man Ackerkrume im strengeren Sinne als die oberste, der mechanischen Bearbeitung unterworfene Schicht von dem unmittelbar darunter liegenden Untergrunde, welcher von dem Spaten, dem Pfluge etc. nicht berührt wird. In Folge der durch die Bodenbearbeitung ermöglichten intensiveren Einwirkung der Atmosphäre befinden sich die mineralischen Bestandtheile der Ackerkrume in einem mehr vorgeschrittenen Stadium der Verwitterung. Die Ackerkrume ist ferner in der Regel reicher an Humus, weil einestheils die bei der Ernte zurückgelassene Wurzelmasse vorzugsweise in ihr vegetirt, weil sie anderntheils im Dünger Zufuhr von organischer Substanz erhält. Die bei der Verwesung der organischen Substanz sich bildende Kohlensäure befördert den Verwitterungsprocess der Mineralbestandtheile.

Der Boden ist die einzige Quelle der mineralischen Nahrungsmittel der Pflanzen; seine Fruchtbarkeit ist daher bedingt durch den Gehalt an solchen in assimilirbarer Form. Alle Pflanzen ohne Unterschied bedürfen zu ihrer Ernährung Phosphorsäure, Schwefelsäure, Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisen; gewisse Pflanzengattungen Kieselerde; die an dem Strande des Meeres wachsenden

---

[1]) Die Vegetationsverhältnisse Südbayerns. München 1854.

[2]) Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bonn 1847 bis 1854. 100 Cubikfuss Nilschlamm enthalten, nach Ehrenberg, 4,6 bis 10 Cubikfuss Infusorien.

Kochsalz und Jodmetalle. Sämmtliche für eine bestimmte Pflanzenart nothwendigen Nahrungsstoffe sind gleichwerthig; fehlt einer von der ganzen Anzahl oder findet er sich im Boden nur in nicht assimilirbarer Form, so gedeihet die Pflanze nicht oder gelangt nicht zur vollständigen Entwickelung. Es ist klar, dass wir nach der bekannten Zusammensetzung der in den Gebirgsarten vorkommenden einfachen Mineralien zu beurtheilen vermögen, ob der durch Verwitterung daraus hervorgehende Boden reiche oder arme Quellen der einzelnen mineralischen Pflanzennährstoffe bietet [1]). (Fruchtbarkeit der Bodenarten aus vulcanischen Gesteinen; Unfruchtbarkeit des Quadersandsteinbodens.) Eine nothwendige Vorbedingung zur Wirksamkeit der in ihm enthaltenen Pflanzennahrung ist jedoch eine gewisse physikalische Beschaffenheit des Bodens. Letztere wird bestimmt durch die Aggregationsform und das quantitative Verhältniss, in welcher die allgemeinsten Verwitterungsproducte der Gesteine: Thon, (kieselsaure Thonerde), Sand (Quarzsand) und kohlensaurer Kalk, nebenbei auch die humosen Substanzen darin vorkommen. Nur selten ist die Cultur im Stande, die auf dem Mischungsverhältnisse von Thon, Sand etc. beruhende physikalische Beschaffenheit des Bodens durchgreifend zu ändern, während sie die den Pflanzen nothwendigen Basen und Säuren durch Düngung in ausreichender Menge künstlich zuzuführen vermag.

Die natürliche Classification der Bodenarten ist hiernach wesentlich zu gründen 1) auf das Verhältniss der erdigen Grundbestandtheile: Sand, Thon und kohlensaurer Kalk; 2) auf die Aggregationsform, in welcher dieselben im Boden vorkommen — sehr feinkörniger schlammartiger Sand oder Kalk kann auf die physikalischen Eigenschaften des Bodens einen ähnlichen Einfluss ausüben wie Thon —; 3) auf die geognostische Abstammung. Ausserdem muss der Gehalt und die Beschaffenheit der humosen Bestandtheile Berücksichtigung finden.

Nach dem Vorgange von Schübler [2]), der sich auf frühere Arbeiten von Thaer und Einhof stützt, hat man die verschiedenen Gemenge von Thon, Sand, Kalk und Humus in folgende Classen gebracht.

1) Thonboden, über 50 Proc. Thon, übrigens Sand enthaltend, mit den Unterabtheilungen: kalkhaltig (bis zu 5 Proc.) und kalklos.

2) Lehmboden mit denselben Unterabtheilungen. Enthält neben Sand 30 bis 50 Proc. Thon.

3) Sandiger Lehmboden, kalkhaltig oder kalklos; neben Sand 20 bis 30 Proc. abschlämmbarer Thon.

4) Lehmiger Sandboden, kalkhaltig oder kalklos; 10 bis 20 Proc. Thon neben Sand.

5) Sandboden, kalkhaltig oder kalklos; 10 Proc. Thon neben Sand.

6) Mergelboden. Bodenarten mit 5 bis 20 Proc. kohlensaurem Kalk neben 10 bis 50 Proc. Thon, das übrige Sand. Unterabtheilun-

---

[1]) Den umgekehrten Weg hat Ch. Daubeny eingeschlagen, um in Gesteinsarten das Vorkommen geringer, selbst qualitativ nicht nachweisbarer Mengen accessorischer Bestandtheile, welche zu den nothwendigen Pflanzen-Nahrungsmitteln gehören, zu constatiren. Durch Anbau von Gerste in gepulverten Schiefern der Uebergangsformation wurde ein Gehalt von Phosphorsäure darin nachgewiesen. Liebig u. Kopp Jahresber. 1854, S. 785; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 457.

[2]) Grundsätze der Agriculturchemie 1. Aufl. Leipzig 1830.

gen: a) thoniger Mergelboden, b) lehmiger, c) sandig-lehmiger, d) lehmig-sandiger Mergelboden, je nachdem der Kalk von Thon, Lehm u. s. w. begleitet ist; ausserdem e) humoser Mergelboden mit mehr als 5 Proc. Humus.

7) Kalkboden, über 20 Proc. kohlensauren Kalk enthaltend. Unterabtheilungen wie bei 6.

8) Humusboden, mehr als 5 Proc. durch Wasser und Alkalien extrahirbare organische Bestandtheile enthaltend, mit den drei Unterabtheilungen: milder Humusboden, saurer Humusboden und Moorboden.

Die Arten werden bei den fünf ersten Classen nach dem grösseren oder geringeren Reichthum an Humus gebildet; der Thonboden, Lehmboden etc. heisst arm wenn er 0 bis 0,5 Proc., vermögend wenn er 0,5 bis 1,5, reich wenn er 1,5 bis 5 Proc. Humus enthält. Dieselbe Eintheilung findet bei den vier ersten Unterabtheilungen der Classen 6 und 7 statt; in dem humosen Mergel-, humosen Kalk- und milden und sauren Humusboden werden thonige, lehmige und sandige Erden als Arten unterschieden.

Abgesehen von dem Umstande, dass die Bezeichnung eines Bodens als arm, vermögend oder reich nach seinem geringeren oder grösseren Gehalt an Humus unzulässig geworden ist, seitdem man weiss, dass der Humus zu den die Fruchtbarkeit unmittelbar bedingenden Bestandtheilen nicht gerechnet werden darf, giebt die Schübler'sche Classification eine genügende Uebersicht über die wichtigsten Verschiedenheiten in der Mischung der allgemeinsten Bodenbestandtheile. Die gleichzeitige Berücksichtigung der geognostischen Abstammung und Aggregationsform der Bestandtheile gehört dem diesem Werke fernliegenden Gebiet der „Bodenkunde“ an [2]).

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf Ackererden, welche theils als Repräsentanten der wichtigsten Bodenclassen angesehen werden dürfen, theils wegen ihrer besonderen Fruchtbarkeit oder Unfruchtbarkeit von Interesse sind.

1) Fruchtbarer Sandboden aus einem Hopfengarten in Kent [1]).

Feuchtigkeit		4,75 Proc.
Steine und grober Sand		13,25 „
Unzersetzte Pflanzenfasern		3,5 „
Feiner Sand		53,0 „
Abschlämmbare Theile		20,25 „
und in letzteren:		
Kohlensaurer Kalk	4,75	
Kohlensaure Magnesia	0,75	
Organische Substanz	3,75	
Kieselerde	5,25	
Thonerde	3,25	
Eisenoxyd	1,25	
Gyps	0,5	
In Wasser löslich ausserdem	0,75	
		94,75 Proc.

[1]) Davy, Elem. Agr. Chemistry. 2 edit. p. 172.

[2]) Die natürliche Classification der Bodenarten bietet nicht geringere Schwierigkeiten als die natürliche Classification der Mineralien. Bemerkenswerthe Andeutungen zu einem natürlichen Systeme enthalten unter Andern die angeführte Schrift

2) Sandboden bei 100° C. getrocknet, von einem Versuchsacker in Frankenfelde, analysirt von Rammelsberg [1]).

3) Humusreicher Lehmboden aus Perthshire, vorzüglicher Weizenboden, a. Ackerkrume, b. Untergrund, analysirt von Anderson [2]).

4) Thonboden von Proskau, Untergrund bei 100° C. getrocknet. Analysirt ven Krocker [3]).

5) Mergelboden von Circencester, analysirt von Völcker [4]).

6) Kalkboden (Kalktuff) aus dem Leinethale bei Göttingen, analysirt von Stohmann [5]).

7) Russische Schwarzerde, Tschernosem, durch Fruchtbarkeit ausgezeichnet. a) Boden eines gedüngten Ackerstücks aus dem Gouvernement Tambow, analysirt von Petzoldt [6]). b) Nie gedüngtes Grasland aus dem Orelschen Gouvernement, analysirt von E. Schmid [7]).

8) Unfruchtbarer Moorboden aus Ostfriesland, untersucht von Sprengel [8]).

9) Schlammabsätze des Nils, analysirt von M. W. Johnson [9]).

10) und 11) Boden aus der Nähe von Edinburg, Formation des Alten-Rothen Sandsteins. a) Ackerkrume, b) Untergrund. — 10) Ackerstück mit üppigem Kleewuchs; 11) dicht daneben, wo Klee nicht gedeihet. Analysirt von Anderson [10]).

	2.	3. a	3. b	4.	5.
Wasser	—	2,70	4,57	} 5,56	10,50
Organische Substanz	2,28	8,55	6,82		
Chlor	Spuren	0,01	0,02	—	—
Kohlensäure	—	0,50	—	—	8,89
Schwefelsäure	0,01	0,09	0,04	—	0,04
Phosphorsäure	0,00	0,24	0,26	—	0,38
Lösliche Kieselerde	} 89,91	63,19	61,63	0,30	13,45
Unlösliche Kieselerde				41,04	—
Eisenoxyd	2,01	} 4,87	6,23	3,68	} 11,92
Manganoxyd	—				
Thonerde	2,10	14,04	14,24	18,29	
Kalk	0,92	0,83	1,27	2,94	11,16
Magnesia	1,88	1,02	1,39	1,09	0,12
Kali	1,15	2,80	2,17	1,64	0,62
Natron	0,52	1,44	1,04	—	0,09
Feiner Quarzsand	—	—	—	25,22	} 42,07
Unlösliche Silicate	—	—	—	—	
	100,78	100,28	99,48	99,76	99,24

von O. Sendtner, dann C. Fraas, die Natur der Landwirthschaft. München 1857; Fallou, Anfangsgründe der Bodenkunde, Dresden 1857. — Ueber die Abhängigkeit der natürlichen Vegetation von der Beschaffenheit des Bodens hat Sendtner in der mehrfach erwähnten Schrift ausführliche Untersuchungen mitgetheilt, unter Revision der früheren Arbeiten von Thurmann, Unger, Schnitzlein, Frickhinger u. A. m.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 463. — [2]) Transact. Highl. Soc. of Scotl. July 1850. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 456. — [4]) Morton, Cyclopedia of Agricultur, T. II, p. 871. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 154. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 1. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 133. — [8]) Dessen Bodenkunde S. 500. — [9]) Bischof, Geologie Bd. II, S. 159. — [10]) Transact. Highl. Soc. of Scotl. Octob. 1857, p. 117.

	6.	7. a	7. b	8.
Feuchtigkeit	2,36	—	—	—
Organische Substanz	1,46	19,18	12,16	28,110
Mineralstoffe in Säure löslich:				
Chlor	0,0045	0,006	—	Spuren
Kohlensäure	17,33	—	—	—
Schwefelsäure	0,0075	0,21	—	Spuren
Phosphorsäure	0,35	0,44	0,06	desgl.
Kieselsäure	0,82	—	—	—
Eisenoxyd	1,88	8,04	2,52	0,252
Thonerde	3,25	0,90	1,14	1,050
Kalk	21,69	1,90	0,68	Spuren
Magnesia	0,37	0,67	0,45	0,012
Kali	0,10 (Kali und Natron)	1,88	0,18	Spuren
Natron		0,71	0,07	desgl.
Mineralstoffe in Säure unlöslich:				
Kieselsäure	46,76 (Kieselsäure bis Natron)	57,67	82,71 (Kieselsäure bis Natron)	70,576
Eisenoxyd		1,23		
Thonerde		3,84		
Kalk		0,21		
Magnesia		0,105		
Kali		2,83		
Natron		1,17		
	99,382	99,99	99,97	100,000

	9.	10. a	10. b	11. a	11. b
Wasser	—	2,76	2,01	1,40	2,52
Organische Substanz	5,53	7,95	4,43	11,36	1,98
Chlor	0,22	—	0,01	0,004	0,007
Kohlensäure	1,37	1,12	0,28	0,75	0,48
Schwefelsäure	0,76	0,21	0,12	0,034	0,062
Phosphorsäure	—	0,01	0,03	0,05	0,09
Lösliche Kieselerde	56,86 (Lösliche und Unlösliche Kieselerde)	0,56	0,36	0,40	0,281
Unlösliche Kieselerde		—	—	—	—
Eisenoxyd	13,19	1,93	7,70	5,91	1,32
Thonerde	12,12	5,36	1,43	2,69	2,43
Kalk	5,43	1,44	0,36	0,97	0,62
Magnesia	2,73	0,78	0,17	0,25	0,27
Kali	1,26	0,22	0,24	0,26	0,25
Natron	0,90	0,92	1,24	0,71	0,48
Unlösliche Silicate	—	76,83	81,76	74,66	88,64
	100,37	100,09	100,14	99,44	99,43

A. Physikalische Eigenschaften des Bodens und Methoden zur Bestimmung derselben.

Unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand beruhen grösstentheils auf älteren Arbeiten von Schübler (a. a. O.); in neuerer Zeit hat sich namentlich F. Schulze [1]) damit beschäftigt.

Die Untersuchungen von Schübler beziehen sich theils auf einfache Substanzen, theils auf natürlieh vorkommende Gemische. In den weiter unten folgenden Tabellen bedeutet:

Lettenartiger Thon: magerer Thon mit etwa 45 Proc. Quarzsand;

Lehmartiger Thon: Thon mit etwa 24 Proc. Sand;

Kleiartiger Thon: Thon mit 10 Proc. Sand;

Kalkerde: pulverförmiger kohlensaurer Kalk, aus gebranntem Kalk durch langes Liegen an der Luft erhalten;

Humus: Humussäure aus filtrirter Mistjauche durch Schwefelsäure niedergeschlagen, ausgewaschen und getrocknet;

Gartenerde: fruchtbare, leichte, schwarze Gartenerde, bestehend aus 52,4 Proc. Thon, 36,5 Quarzsand, 1,8 Kalksand, 2,0 erdigem Kalk, 7,3 Humus;

Ackererde, 51,1 Proc. Thon, 42,7 Quarzsand, 0,4 Kalksand, 2,3 erdigen Kalk und 3,4 Humus enthaltend.

a) Specifisches und scheinbares specifisches Gewicht der Bodenarten. Zur Bestimmung des erstern (vergl. den Art. Gewicht) verfährt man gewöhnlich in der Weise, dass man das Gewicht des durch eine gewogene Quantität getrockneter Erde verdrängten Wassers bestimmt, nachdem durch Kochen unter Wasser die der Erde anhängende Luft ausgetrieben ist. — Unter scheinbarem specifischen Gewichte begreift man das Gewicht der Volumeneinheit Erde, einschliesslich der mit Luft angefüllten Zwischenräume; die Kenntniss desselben ist erforderlich, wenn es sich um die Berechnung des Gewichts der Ackererde eines gewissen Areals von bestimmter Tiefe handelt. Zuverlässige Zahlen dafür können nur durch Wägungen eines auf dem Felde ausgestochenen grösseren Volumens Erde gewonnen werden. Versuche im Kleinen, indem man das Gewicht der Erde bestimmt, welches zur Füllung eines Gefässes von bekanntem Cubikinhalte erforderlich ist, geben je nach dem Grade der Auflockerung der Erde sehr schwankende Zahlen. Ein cylindrisches Litergefäss von 100 Millim. Durchmesser fasste lufttrockene gesiebte Erde, je nachdem sie a) in kleinen Portionen langsam eingefüllt, oder b) durch kräftige Stösse möglichst stark zusammengerüttelt wurde (Henneberg):

	a.	b.
Kalkboden (s. o. S. 217, 6)	1066 Grm.	1326 Grm.
	1060 "	1353 "
	1078 "	1351 "
	1083 "	— "
	1049 "	— "
Diluvialer Sandboden	1297 "	1500 "
	1322 "	1548 "
	1308 "	1632 "
Diluvialer sandiger Lehmboden	1182 "	1431 "
	1219 "	1505 "

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 241.

Die Zahlen der letzten Columne nachstehender Tabelle Schübler's beziehen sich auf das Gewicht eines Pariser Cubikfusses oder eines Liters [1]) mässig zusammengedrückter Erde, theils in getrocknetem (bei 50° C.), theils in völlig durchnässtem Zustande (wobei sie auf einem Filter liegend kein Wasser mehr abtropfen lässt).

	Specifisches Gewicht, das des Wassers bei 4,2° C. = 1	Scheinbares specifisches Gewicht			
		1 Pariser Cubikfuss		1 Liter	
		trocken Pfund	nass Pfund	trocken Gramm	nass Gramm
Kalksand	2,722	113,6	141,3	2085	2605
Quarzsand	2,653	111,3	136,1	2044	2494
Gepulverter Gyps	2,331	91,9	127,6	1676	2350
Lettenartiger Thon	2,601	97,8	129,7	1799	2386
Lehmartiger Thon	2,581	88,5	124,1	1621	2194
Kleiartiger Thon	2,560	80,3	119,6	—	—
Reiner grauer Thon	2,533	75,2	115,8	1376	2126
Kalkerde	2,468	53,7	103.5	1006	1758
Humus	1,370	34,8	81,7	632	1428
Gartenerde	2,332	68,7	102,7	1499	1744
Ackererde	2,401	84,5	119,1	1537	2180

Specifisches Gewicht der russischen Schwarzerde (s. o. S. 217, 7, b), nach E. Schmid, 2,21.

Gewicht eines Cubikfusses (engl.) Erde aus dem botanischen Garten zu Oxford, 64 Proc. Steine, Kiesel und gröberen Sand und 15 Proc. feineren Sand und Thon enthaltend, nach Daubeny = 82 Pfd. engl. oder 1 Liter = 1313 Gramm [2]).

b. Die Form und Grösse, das Korn der einzelnen Bodengemengtheile, ist, wie schon aus dem Vergleiche der Zahlen für Kalksand und Kalkerde in voriger Tabelle sich ergiebt, von wesentlichem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Bodens. Man bedient sich zur Zerlegung des Bodens in seine Gemengtheile von verschiedenem Korn des Siebens und Schlämmens.

Unter den sieben Abstufungen, welche F. Schulze unterscheidet: 1) Gerölle und Geschiebe, 2) Steine, 3) Kies von 3 bis 25^{mm}, 4) grandiger Sand von 0,7 bis 3^{mm}, 5) Streusand von 0,17 bis $0,7^{mm}$ im Durchmesser, 6) Staubsand und 7) feinste abschlämmbare Theile — hat man es in einer kleineren Bodenprobe nur mit den sechs letzteren zu thun. Die Steine werden ausgelesen, Kies und grandiger Sand durch Sieben, die übrigen durch Schlämmen bestimmt. Die Bezeichnung „Sand“ ist hier eine ganz generelle und kann Mineralkörper der verschiedensten Art: Quarz, Feldspath, Glimmer, Kalkstein etc., umfassen.

---

[1]) Die Zahlen für 1 Pariser Cubikfuss in Nürnberger Handelspfund à 32 Loth sind dem Schübler'schen Originalwerke entnommen; die Zahlen für 1 Liter nach den Reductionen Boussingault's in dessen Economie rurale, 2. édit. aufgeführt.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 80.

Für das Sieben sind zwei Siebe (aus Weissblech mit eingeschlagenen kreisförmigen Löchern) erforderlich. Der Durchmesser der Sieböffnungen beträgt 3^{mm} bei dem gröberen, $0{,}7^{mm}$ bei dem feineren Siebe. Was auf dem ersteren zurückbleibt, ist Kies, was auf dem zweiten bleibt grandiger Sand gemengt mit organischen Resten, welche durch Glühen zerstört werden. Um von den Rückständen auf dem Siebe alle adhärirenden feineren Theile zu entfernen, senkt man dasselbe vor dem Entleeren in eine Schale mit Wasser und wäscht darin rein ab.

Die durch das feinere Sieb passirten Theile werden durch Schlämmen weiter zerlegt. Anstatt des bekannten Aufrührens und Decantirens wendet man dabei zweckmässiger das folgende, von Schulze herrührende Verfahren an.

Der wesentlichste Theil des Schulze'schen Schlämmapparates ist das Schlämmglas, von der Form eines Champagnerglases, 10 Zoll $= 250^{mm}$ im Lichten hoch und oben $2^1/_2$ Zoll $= 65^{mm}$ weit. Den oberen Rand desselben bildet ein angekitteter, 25 bis 50^{mm} breiter Messingrand, welcher mit einem nach unten gebogenen Ausflussrohr versehen ist. In das Schlämmglas wird ein Trichterrohr von 450^{mm} Länge und 5^{mm} Rohrdurchmesser, an der Spitze bis auf 1^{mm} verengt, so hineingesenkt, dass dessen Spitze etwa 25^{mm} von dem Boden des Schlämmglases entfernt bleibt. Der Trichter hängt an dem mit Messighahn versehenen Ausflussrohr eines Wasserreservoirs, aus welchem er, wenn die Operation im Gange, fortwährend Zufluss von Wasser erhält. Man spült die zu schlämmende Erde, nachdem man sie längere Zeit mit Wasser gekocht hat, um die feinerdigen Theile von den gröberen vollständig abzulösen, in das Schlämmglas, senkt das Trichterrohr ein, wobei zur Vermeidung eines Verstopfens der Spitze der Hahn des Wasserreservoirs bereits geöffnet sein muss, und lässt das Wasser strömen, bis der Ablauf aus dem Schlämmglase keine merkliche Trübung mehr zeigt. Je höher die Flüssigkeitssäule in dem Trichterrohr, deren Stand sich durch Oeffnen und Schliessen des Messinghahns reguliren lässt, über dem Niveau des Wassers im Schlämmglase steht, desto mehr gröbere Theile werden abgeschlämmt. Um Streusand von Staubsand und anderen feinsten Theilen zu trennen, soll bei den angegebenen Dimensionen eine Wasserdruckhöhe von etwa 200^{mm} angewandt werden; das Abgeschlämmte nach dem Absetzenlassen in das Schlämmglas zurückgebracht und bei 30^{mm} Druckhöhe von Neuem geschlämmt, lässt Staubsand als Rückstand im Glase. Das Absetzen der feinsten Theile und das Abfiltriren derselben wird durch einen Zusatz von Salmiak zum Schlämmwasser wesentlich erleichtert.

Statt des Schulze'schen Schlämmglases sind von Anderen Cylinder mit mehreren seitlich über einander in gewissen Abständen angebrachten Tubulaturen in Vorschlag gebracht, welche successive von oben nach unten als Ausflussöffnungen — oben für die durch den Wasserstrahl aufgeschlämmten leichteren, unten für die schwereren Theile — dienen.

c. Consistenz des Bodens. Adhäsion. Um die Festigkeit der verschiedenen Bodenarten zu ermitteln, formte Schübler aus den angefeuchteten Erden nach einem und demselben Verfahren parallelopipedische Stücke von gleichen Dimensionen, liess dieselben vorsichtig austrocknen und bestimmte die Gewichte, mit welchen die horizontalliegenden, an beiden Enden unterstützten Streifen in der Mitte belastet

werden mussten, bis Bruch erfolgte. — Nach einem anderen Verfahren wird die Belastung beobachtet, welche ein meisselförmiges Stahlstück erhalten muss, um Erdstreifen von gleicher Breite und Dicke zu zerschneiden. Die Festigkeit des reinen grauen Thons = 100 gesetzt, fand Schübler u. A. die des Quarz- und Kalksandes = 0, der Kalkerde = 5, der Gartenerde = 7,6, des Humus = 8,7, der Ackererde = 33,0, des lehmigen Thons = 68,8.

Die Adhäsion der Bodenarten wurde von Schübler in der Weise bestimmt, dass er mit der bis zum Abtropfen befeuchteten Erde eine glatte eiserne oder hölzerne Scheibe in innige Berührung brachte, welche die eine Schale einer Wage bildete, und die andere gewöhnliche Schale derselben mit Gewichten bis zum Abreissen der Scheibe von der Erde belastete. Letzteres erfolgte, wenn die Berührungsfläche die Grösse von 1 Pariser Quadratfuss hatte, je nachdem die Scheibe von Eisen oder Holz durch 3,8 resp. 4,3 Nürnberger Handelspfund bei Quarzsand (170 resp. 190 Gramm pro 1 Quadrat-Decimeter); 5,8 resp. 6,4 Pfd. bei Ackererde (260 resp. 280 Gramm); 10,6 resp. 11,4 Pfd. bei lehmartigem Thon (480 resp. 520 Gramm); 27,0 resp. 29,2 Pfd. bei reinem grauen Thon (1220 resp. 1320 Gramm).

Bodenarten von grösserer Festigkeit und Adhäsionskraft werden als schwere Bodenarten den leichten gegenübergestellt.

d. Verhalten der Bodenarten gegen Wärme. Ueber die Erwärmung der Bodenarten durch directes Sonnenlicht wurden ebenfalls von Schübler umfassendere Beobachtungen angestellt. Bei einer Lufttemperatur im Schatten von 22° bis 25° C. der vollen Mittagssonne ausgesetzt, trocken und nass, mit schwarzer, durch Ueberstreuen von Kienruss, und mit weisser, durch Ueberstreuen von Magnesia hervorgebrachter Oberfläche zeigte die oberste Schicht der Erden folgende Wärmegrade.

Trockene Erde von natürlicher Farbe: 43° bei Kalkerde bis 47°,4 C. bei Humus.

Nasse Erde von natürlicher Farbe: 35°,6 bei Kalkerde bis 39°,7 C. bei Humus.

Trockene Erde mit weisser Oberfläche: 41°,2 blaugrauer Thon bis 43°,5 C. gepulverter Gyps.

Trockene Erde mit schwarzer Oberfläche: 48°,9 blaugrauer Thon bis 51°,2 C. gepulverter Gyps.

Nach Beobachtungen von Malaguti und Durocher [1]) betrug die Temperatur verschiedener Bodenarten 3mm unter der Oberfläche im Sonnenlichte bei 32° C. Lufttemperatur:

Weissgrauer Quarzsand	52°,3 C.
Dunkelgrauer Marmorsand	46°,5
Dunkelgraue Gartenerde	45°,8
Gelber Lehm	37°,7
Weissgrauer Pfeifenthon	34°,4
Feinkörniges Kalkpulver	30°,5

Malaguti und Durocher machen darauf aufmerksam, dass nach ihren längere Zeit forgesetzten Beobachtungen, im Widerspruch mit den

---

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 1110.

Schübler'schen Angaben, der Einfluss der mineralischen Beschaffenheit den der Farbe überwiegt.

Die wärmehaltende Kraft der Erden ermittelte Schübler in der Weise, dass er je 30 Par. Cubikzoll bis auf 62°,5 C. erwärmte und in einem geschlossenen Zimmer von 16°,2 C. neben einen Thermometer, dessen Kugel in der Mitte der Erde steckte, die Zeit beobachtete, welche die Erden bedurften, um auf 21°,2 C. zu erkalten. Die Erkaltung erfolgte u. a. in: Kalksand in 3 St. 30 Min. (= 100); lehmartigem Thon in 2 St. 30 Min. (=71,8); reinem grauen Thon in 2 St. 19 Min. (=66,7); Gartenerde in 2 St. 16 Min. (=64,8); Ackererde in 2 St. 27 Min. (=70,0); Humus in 2 St. 43 Min. (= 49,0).

e. Aufsaugung von Wasser und Abtrocknen der Erden. Mit Wasser angemengt, nehmen verschiedene Erdarten verschiedene Quantitäten Wasser auf und dunsten dieselben rascher oder langsamer wieder ab. Das Aufsaugungsvermögen für Wasser, die „wasserhaltende Kraft", wird nach Schübler's Verfahren gefunden, indem man eine gewogene Quantität trockener Erde, etwa 20 Gramm, auf einen mit dem angenässten Filter gewogenen Trichter bringt und die Gewichtszunahme der Erde bestimmt, nachdem sie aufgehört hat, Wasser abtropfen zu lassen. — Uebereinstimmendere Resultate erhält man, nach Schulze, durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes, den eine gewogene Quantität durchnässter völlig abgetropfter Erde beim Trocknen erleidet. Schübler's Resultate sind folgende:

	100 Gew.-Theile	100 Vol.-Theile	1 Liter gesättigte Erde enthält in Grm.	
	nehmen Wasser auf		Wasser	trockene Erde
Kalksand	29	44,1	582	2021
Quarzsand	25	37,9	499	1995
Gepulverter Gyps	27	38,2	501	1855
Lettenartiger Thon	40	51,4	682	1654
Lehmartiger „	50	57,3	730	1464
Kleiartiger „	61	62,9	—	—
Reiner grauer „	70	66,2	875	1251
Kalkerde	85	66,1	808	950
Humus	181	69,8	935	493
Gartenerde	89	67,3	821	923
Ackererde	52	57,3	745	1435

Annähernd in demselben Verhältnisse, wie sich die Erden mit Wasser beladen, steht die Kraft, mit welcher sie dasselbe beim Austrocknen zurückhalten. Folgende Zahlen wurden von Schübler gefunden, als er gleiche Gewichtsmengen (10 Gramm) durchnässter Erde, auf Flächen von 10 Quadratzoll ausgebreitet, bei 18°,8 C. trocknen liess.

	Von 100 Thln. Wasser waren nach 4 Stunden abgedunstet	Von 100 Thln. Wasser waren 90 Theile verdunstet nach
Kalksand	75,9	4 Stunden 44 Minuten
Quarzsand	88,4	4 " 4 "
Gepulverter Gyps	71,7	5 " 1 "
Lettenartiger Thon	52,0	6 " 55 "
Lehmartiger "	45,7	7 " 52 "
Kleiartiger "	34,9	10 " 19 "
Reiner grauer "	31,9	11 " 17 "
Kalkerde	28,0	12 " 51 "
Humus	20,5	17 " 33 "
Gartenerde	24,3	14 " 49 "
Ackererde	32,0	11 " 15 "

Die meisten Erden erleiden beim Austrocknen eine Volumverminderung. Von Schübler angestellte Messungen würfelförmiger Stücke im feuchten und trockenen Zustande ergaben u. a. folgende Zahlen. 100 Volumentheile Erde verminderten ihr Volumen: Quarz- und Kalksand um 0 Proc.; sandhaltige Thonarten um 5 bis 11,4 Proc.; reiner grauer Thon um 18,3 Proc.; Humus um 20 Proc.; Gartenerde um 14,9 Proc.; Ackererde um 12 Proc.

f. Hygroskopisches Verhalten. Als Schübler gewogene Mengen trockener Erde auf einer Scheibe ausgebreitet unter eine mit Wasser gesperrte Glocke brachte, beobachtete er bei einer Lufttemperatur von 15° bis 20° C. folgende Gewichtszunahmen in Procenten:

	Nach 12 Stunden	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden	Nach 72 Stunden
Kalksand	0,2	0,3	0,3	0,3
Quarzsand	0	0	0	0
Gepulverter Gyps	0,1	0,1	0,1	0,1
Lettenartiger Thon	2,1	2,6	2,8	2,8
Lehmartiger "	2,5	3,0	3,4	3,5
Kleiartiger "	3,0	3,6	4,0	4,1
Reiner grauer "	3,7	4,2	4,8	4,9
Kalkerde	2,6	3,1	3,5	3,5
Humus	8,0	9,7	11,0	12,0
Gartenerde	3,5	4,5	5,0	5,2
Ackererde	1,6	2,2	2,3	2,3

Die Kraft, mit welcher die trockene Ackererde Wasserdampf absorbirt, ist eine sehr energische. v. Babo [1]) fand, dass die bei 35° bis 40° C. ausgetrocknete Ackererde der feuchten Luft ihren Wasserdampf fast ebenso vollständig entzieht, wie Schwefelsäure, Chlorcalcium oder Chlorzink. Leichter humusarmer Sandboden oder humusreiche Topferde vollständig ausgetrocknet in eine Flasche gebracht, welche bei 20° C. mit Feuchtigkeit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 237.

gesättige Luft enthielt, drückte die Spannkraft des Wasserdampfes von 17^{mm} auf weniger als 2^{mm} (entsprechend der Spannkraft bei — 10° C.) herab. Befindet sich die Erde mit einer unbeschränkten Luftmasse in Berührung, so stellt sich in dem Feuchtigkeitsgehalte beider ein Gleichgewichtszustand ein, indem die Erde entweder Feuchtigkeit aufnimmt oder abgiebt. — Die Verdichtung des Wasserdampfes durch Erde ist von einer unter Umständen sehr bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet. Als v. Babo unter einer Glasglocke, deren Wandungen mit Wasser stark benetzt waren, ein mit trockener Erde gefülltes Papierfilter, in dessen Mitte die Kugel eines Thermometers steckte, frei aufhing, beobachtete er ein Steigen des Quecksilbers von 20° auf 31° C. in humusreichem Boden und von 20° auf 27° C. in humusarmem Boden.

Ausser Absorption von Wasserdampf findet durch Ackererde, wie durch alle poröse Körper, auch Absorption anderer dampf- und gasförmiger Stoffe statt, namentlich von Ammoniak und Sauerstoff. Mit der Aufnahme des letzteren sind wichtige chemische Veränderungen insbesondere auch der organischen Bodenbestandtheile verbunden, welche wir in dem Nächstfolgenden betrachten; von der Absorption des Ammoniaks wird bei dem Stickstoffgehalt der Erden die Rede sein.

B. Chemisches Verhalten der Ackererde und ihrer einzelnen Bestandtheile.

a. Die organischen Bestandtheile des Bodens. Zusammensetzung der im Boden eingeschlossenen Luft.

Es war bis zu den Untersuchungen Liebig's[1]) die allverbreitete Ansicht, dass die organischen Bestandtheile des Bodens, der Humus, einen wesentlichen Bestandtheil der Pflanzennahrung bilden. Die Aufnahme desselben sollte in der Form der humussauren Salze erfolgen, welche man durch die Behandlung von humushaltiger Ackererde, von verwestem Holze, Torf etc. mit alkalischen Lösungen erhält. Es ist hier nicht der Ort, auf die Beweise für das Unbegründete dieser Ansicht, auf den Beweis für die Unabhängigkeit des Pflanzenlebens von der Aufnahme organischer Nährstoffe einzugehen; erwähnt mag nur werden, dass nach Versuchen von Polstorff, Fürst Salm-Horstmar, Boussingault u. A. völlig humusfreie Bodenarten im Stande sind, die reichsten Erträge selbst an Cerealien zu liefern. Der unter Umständen nicht verkennbare günstige Einfluss des Humus auf die Fruchtbarkeit der Ackererde muss daher andere Gründe haben. Es sind dies theils seine physikalischen Eigenschaften (Erwärmungsfähigkeit, Anziehungskraft für Wasser und Wasserdampf etc.), theils sein Verhalten gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft. In stetig fortschreitender Verwesung begriffen, bildet der Humus eine stetige Quelle von Kohlensäure, eine Vermehrung derjenigen Menge, welche den Pflanzen aus der Luft zu Gebote steht und die namentlich auch erforderlich ist, um die im Boden enthaltenen Mineralstoffe zu befähigen, von den Wurzeln aufgenommen zu werden.

Ueber das chemische Verhalten der humosen Bestandtheile der Ackererde giebt die sogenannte Dammerde den besten Aufschluss. Man versteht darunter die in hohlen Bäumen oder in der obersten Erdschicht

---

[1]) „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie". 1. Aufl. 1840; 6. Aufl. 1846.

der Wälder angehäuften bei ungehindertem Zutritt der Luft entstandenen Verwesungsproducte vegetabilischer Stoffe (namentlich Holz und Blätter), welche nur unwesentliche Beimengungen fremder Mineralkörper enthalten. Die Dammerde stellt in der Regel eine schwarze oder dunkelbraune lockere, pulverförmige Masse dar. Kaltes Wasser löst daraus neben einigen unorganischen Salzen etwa $^1/_{10000}$ organische Substanz. Die Lösung ist farblos und klar. Siedendes Wasser entzieht der Dammerde eine grössere Menge organischer Stoffe; die Auflösung reagirt schwach sauer, ist anfangs gelb oder gelbbraun gefärbt und verliert ihre Farbe an der Luft unter Absorption von Sauerstoff und Bildung eines schwarzen leichten Bodensatzes. Frisch abgedampft giebt sie einen Rückstand, welcher bei der trockenen Destillation kohlensaures Ammoniak liefert, beim Glühen sich schwärzt und eine Masse hinterlässt, aus der durch Wasser kohlensaures Kali ausgezogen wird. Mit siedendem Wasser erschöpfte Dammerde wenige Monate der Luft ausgesetzt, dann wieder mit Wasser gekocht, giebt von Neuem eine Quantität organischer Extractivstoffe an dasselbe ab. — Alkohol entzieht der Dammerde nur sehr wenig organische Materie, meist Harz. — Verdünnte Säuren zeigen keine besondere Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure bewirken ein Verkohlen. Mit Lösungen von Aetzkali oder kohlensaurem Alkali kochend behandelt, giebt die Dammerde eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche mit Essigsäure ohne Trübung vermischt werden kann. Mineralsäuren schlagen daraus leichte braunschwarze Flocken nieder, welche mit grösster Hartnäckigkeit Säure zurückhalten. Die Niederschläge sind nur in säurehaltigem Wasser unlöslich; sobald durch anhaltendes Waschen die letzte Spur von Säure entfernt ist, lösen sie sich in Wasser auf. Nach dem Auswaschen feucht unter eine Glocke mit Sauerstoff gebracht, saugen die Niederschläge das Gas begierig ein. Mit der Entfernung aller Feuchtigkeit durch Trocknen, auch durch Gefrieren, verlieren sie die Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen und selbst Alkalien sind dann nur noch von schwacher Wirkung.

Durch Erhitzen unter Abschluss der Luft (Carbonisation), Einäschern und Auslaugen der Asche mit Wasser wurden für verschiedene Arten von Dammerde durch Th. de Saussure folgende Zahlen gefunden

	Kohle in trockener aschenfreier Substanz	Asche in trockener Substanz	In Wasser lösliche Theile der Asche
	Proc.	Proc.	Proc.
Braune Eichenholz-Dammerde	24,44	4	24
Dammerde aus Rhododendron ferrugineum . .	26	6,5	0,5
Dieselbe, wiederholt ausgekocht	28,58	5,25	—
Wässeriger Auszug derselben	—	14	53
Dammerde aus den Nadeln von *Pinus Abies* .	34	28	—

Vermodertes Eichenholz aus dem Inneren hohler Eichenstämme wurde von Meyer und Will analysirt:

Kohlenstoff	53,36	56,21 Proc.
Wasserstoff und Sauerstoff (im Gewichtsverhältniss von 1 : 8) . .	46,44	43,79 „

Ueber den Stickstoffgehalt der Dammerde liegen keine quantitativen Angaben vor.

Unter einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Glocke in angefeuchtetem Zustande aufbewahrt, entzieht die Dammerde derselben ihren Sauerstoff vollständig, indem ein gleiches Volumen Kohlensäure an die Stelle tritt. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf die nicht ausgekochte Erde ist energischer als auf die ausgekochte. Setzt man der Luft unter der Glocke Wasserstoffgas zu, so beobachtet man eine Verminderung des Gasvolumens; es verschwinden Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse HO und neben Kohlensäure hat sich Wasser gebildet (Saussure).

Das Verhalten humoser Substanzen gegen den Sauerstoff der Atmosphäre muss eine von der gewöhnlichen abweichende Zusammensetzung der im Boden eingeschlossenen Luft bedingen. Aus den nachstehend mitgetheilten Untersuchungen von Boussingault und Lewy [1]) ergiebt sich, dass die Luft selbst in sandigen Bodenarten trotz der erleichterten Diffusion sich wesentlich von der atmosphärischen unterscheidet.

Um das Material zur Analyse zu gewinnen, wurde in den Boden auf 30 bis 40 Centimeter Tiefe eine mit Quarzkieseln gefüllte Brause eingesenkt, an welcher ein Saugrohr befestigt war, das mit einem langsam (tropfenweise) sich entleerenden Aspirator in Verbindung stand. Zwischen dem Rohre und Aspirator befand sich dem Saugrohr zunächst ein kleiner Kolben zur Aufnahme der für die Sauerstoffbestimmung bestimmten Luftprobe, sodann Gefässe mit Barytwasser zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der in den Aspirator übergegangenen und daselbst gemessenen Luft. Das Saugrohr wurde mindestens 24 Stunden vor dem Beginne des Versuches in die Erde gebracht und sogleich von allen Seiten fest umstampft.

Luft von einem frisch gedüngten sandigen Ackerstücke an verschiedenen Tagen untersucht. Das Feld hatte Kartoffeln getragen und war am 2. September pr. Hectare mit 600 Ctr. halbzersetztem Stallmist gedüngt. Die Mündung des Saugrohrs befand sich 35 Centimeter unter der Oberfläche.

a. Resultat vom 8. Sept. Das Land befand sich im angemessenen Feuchtigkeitszustande, obgleich es seit drei Wochen nicht geregnet hatte.

b. An demselben Tage Abends bei beginnendem Regen.

c. Am 11. Sept. nach häufigen Regenschauern an den drei vorhergehenden Tagen.

d. Am 18. Sept. nach öfterem Regen.

In 100 Volumen.	a.	b.	c.	d.
Kohlensäure . .	2,17	2,25	9,74	7,77
Sauerstoff	—	—	10,35	12,37
Stickstoff	—	—	79,91	79,86.

Luft aus verschiedenen Bodenarten. Die bei der Untersuchung zahlreicher Bodenarten erhaltenen Resultate sind von Boussingault und Lewy, um ein deutliches Bild von der Quantität der den Wurzeln im Boden zur Disposition stehenden Kohlensäure zu geben,

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 765; Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXVII. p. 5; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 341; Liebig u. Kopp Jahresbericht 1852, S. 784.

auch auf das in der Ackerkrume einer Hectare Land enthaltene Luftvolumen berechnet. Zur Ermittelung desselben füllten die Verfasser ein cylindrisches Holzgefäss von 35 Centimeter Höhe und 34 Liter Inhalt mit mässig zusammengedrückter Erde und gossen sodann, unter Umrühren mit einem eisernen Stabe, langsam bis zum Ueberlaufen Wasser hinzu. Die Quantität des verbrauchten Wassers entspricht — wegen des unbestimmten Compressionszustandes der Erde jedoch nur sehr näherungsweise — der gesuchten Grösse. Die Bestimmungen ergaben, die Ackerkrume einer Hectare auf 35 Centimeter Tiefe, mithin zu 3500 Cubikmeter gerechnet:

	Eingeschlossene Luft		
	in 34 Liter Liter	in 1 Cubikmeter oder 1000 Liter Liter	in 1 Hectare (3500 Cubikmeter) Cubikm.
Leichte frisch gedüngte Erde	8,0	235,3	824
Mohrrübenfeld	7,9	232,4	813
Sandiger Boden eines Weinberges	9,6	282,4	988
Sandiger Waldboden, stark zusammengepresst	4,0	117,6	412
Lehm, Untergrund des Waldes, zusammengepresst	2,4	70,6	247
Sand, „ „ „ „ „	3,0	88,2	309
Sandiger Boden eines Spargelfeldes	7,6	223,5	782
Humusreicher Boden	14,3	420,6	1472
Rübenfeld, Thonboden	8,0	235,3	824
Luzernefeld, kalkhaltiger Thon	7,5	220,6	772
Topinambourfeld, sehr thonig	7,0	205,9	721
Thoniger Wiesenboden, zusammengepresst	5,5	161,8	566
Erde aus dem Palmenhause des Jardin des Plantes	12,3	361,8	—

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Kohlensäurebestimmungen zusammengestellt.

	Kohlensäure in 100 Theilen eingeschlossener Luft		Die in 1 Hectare eingeschlossene Luft enthält Kohlensäure
	nach Vol.	nach Gew.	Cubikmeter
Frisch gedüngter leichter Boden	2,21	3,33	18
Derselbe nach Regen	9,74	14,13	80
Mohrrübenfeld	0,98	1,49	8
Weinberg	0,96	1,46	10
Waldboden	0,86	1,30	4
Untergrund desselben, Lehm	0,82	1,24	2
„ „ Sand	0,24	0,38	1
Spargelfeld, alt gedüngt	0,79	1,22	6
„ frisch gedüngt	1,54	2,33	12
Humusreiche Erde	3,64	5,43	54
Rübenfeld	0,87	1,31	7
Luzernefeld	0,80	1,22	6
Topinambourfeld	0,66	1,01	5
Wiese	1,79	2,71	10

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die im Boden befindliche Luft ausgezeichnet reich ist an Kohlensäure: in dem sandigen Untergrunde des Waldes etwa 6mal, in dem Rüben- und Luzernefelde etwa 20mal, in dem humusreichen Boden 30mal und in dem frisch gedüngten Felde nach vorhergegangenem Regen etwa 240mal so reich als gewöhnliche atmosphärische Luft (mit 0,04 Vol. Proc. Kohlensäure). Die 824 Cubikmeter in der 35 Centimeter tiefen Ackerkrume des Rübenfeldes enthalten ebensoviel Kohlensäure, wie 17700 Cubikmeter atmosphärische Luft von normalem Gehalte.

Den Beweis dafür, dass die Kohlensäure in der Luft des Bodens von der langsamen Verbrennung des Kohlenstoffs seiner organischen Bestandtheile herrührt, liefert die Thatsache, dass die Summe der Volumenprocente Sauerstoff und Kohlensäure fast genau den Volumenprocenten Sauerstoff gewöhnlicher atmosphärischer Luft entspricht. Bis auf eine Ausnahme zeigte sich indess in allen Fällen ein geringes Deficit der ersteren gegen letztere, woraus Boussingault und Lewy schliessen, dass die Oxydation sich auch auf einen Theil des Wasserstoffs der organischen Bestandtheile erstreckt.

Die Luft aus dem Boden gab, so oft die Untersuchung speciell darauf gerichtet wurde, stets deutliche Zeichen von Ammoniakgehalt. Quantitativ bestimmbar war derselbe jedoch nur dann, wenn statt 3 bis 5 Liter, wie gewöhnlich geschah, 50 bis 60 Liter Luft durch den Apparat hindurchgesogen wurden. Beispielshalber wurden in 54,6 Liter Luft aus dem frisch gedüngten sandigen Ackerstück 0,00224 Grm. Ammoniak = 0,0032 Grm. in 100 Grm. Luft gefunden.

Ueber die bei unvollständigem Zutritte der Luft gebildeten Humussubstanzen, den „sauren" Humus der Agronomen, wie er in Moorerde, Sumpferde etc. vorkommt, vergl. die Artikel Humus, Torf, Verwesung. Die saure Reaction der Moorerde rührt zum Theil von flüchtigen organischen Säuren aus der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$ her. Moorerde etc. geht in Dammerde über, wenn man sie unter Zusatz alkalischer Substanzen (Kalk, Mergel, Seifensiederasche u. s. w.) längere Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt. Entfernung des Wassers durch vollständige Drainirung ist Vorbedingung, um Moorgründe zu Culturzwecken nutzbar zu machen. — Der aus der Verwesung der Ericeen hervorgehende Humus, der sogenannte Heidehumus, zeichnet sich durch Reichthum an in Alkohol löslichen wachsartigen Substanzen aus.

b. Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen. Absorptionserscheinungen.

Im Jahre 1845 beobachtete H. S. Thomson[1]), als er Lösungen von schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak durch Ackererden von verschiedener Beschaffenheit hindurch filtriren liess, dass das zuerst ablaufende Filtrat nur noch Spuren von Ammoniak, bei Anwendung des schwefelsauren Salzes dagegen eine reichliche Menge Gyps enthielt. Gleichzeitig etwa fand Huxtable, dass Mistjauche bei Filtration durch lehmigen Boden ihre Farbe und ihren Geruch verliert.

Im Verfolg dieser Beobachtungen beschäftigte sich Th. Way mit dem Verhalten der Ackererde gegen wässerige Lösungen überhaupt[2]) und führte den Nachweis, dass gewisse Bestandtheile des Düngers, in

---

[1]) Journ. Agr. Soc. Engl. T. XI, p. 68. — [2]) Journ. Agr. Soc. Engl. T. XI, p. 313.

wässeriger Lösung mit Ackererde zusammengebracht, ihre Löslichkeit verlieren und sich mit dem Boden in eigenthümlicher Weise verbinden. Kaustisches, schwefelsaures, salpetersaures Ammoniak und Chlorammonium, in wässeriger Lösung mit einem Ueberschuss von Ackererde behandelt, gaben ihr Ammoniak vollständig an dieselbe ab; die Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure der betreffenden Salze fanden sich an andere Basen, gewöhnlich Kalk, gebunden in der überstehenden Flüssigkeit wieder. In gleicher Weise erstreckte sich die absorbirende Kraft der Erde auf das Kali im Aetzkali und in den schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Kaliverbindungen. Auch aus Lösungen von Natron- und Magnesiasalzen fand eine Absorption der Basen statt. — Abweichend von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoff verhielt sich Phosphorsäure; aus Lösungen von phosphorsaurem Natron, von Guanoasche in verdünnter Schwefelsäure wurde auch die Phosphorsäure durch Erde niedergeschlagen. — Way zeigte ferner, dass gefaulter Urin, Flachsröstwasser und Wasser aus den Londoner Strassencloaken durch Berührung mit Erde ihres Gehalts an Ammoniak, Kali und Phosphorsäure beraubt werden.

Um die Quantität der absorbirten Substanzen zu bestimmen, bediente Way sich folgenden Verfahrens. Ein bestimmtes Gewicht trockener gesiebter Erde wurde in einem verschliessbaren Gefässe mit einer bestimmten Menge titrirter Salzlösung übergossen, unter öfterem Umschütteln einige Zeit damit in Berührung gelassen, die Flüssigkeit abfiltrirt, der veränderte Titer derselben ermittelt und aus der Differenz gegen den ursprünglichen Titer das von der angewandten Quantität Salzlösung an die Erde abgegebene Ammoniak u. s. w. berechnet. Way erhielt dabei u. a. nachstehende Zahlen:

Kaustisches Ammoniak, 0,3173 Proc. NH_3 enthaltend.

594 Gran eines leichten, lehmigen Ackerbodens von Huxtable's Farm hatten nach zweistündiger Berührung mit 3988 Gran Ammoniakflüssigkeit den Gehalt derselben um 2,0817 Gran NH_3 vermindert, mithin waren von 100 Gran Erde 0,3504 Gran NH_3 absorbirt.

2000 Gran rother Thonboden von Puysey's Farm, mit 4000 Gran Lösung behandelt, absorbirten in 2 Stunden 0,157 Gran NH_3 pr. 100 Gran Erde.

Salmiaklösung, 0,306 Proc. NH_3 enthaltend.

2000 Gran Erde von Pusey's Farm, mit 4000 Gran Lösung, absorbirten in 2 Stunden 0,1966 Gran NH_3 pr. 100 Gran Erde.

Erde von Huxtable's Farm. Dasselbe Verhältniss von Erde zur Lösung. Absorption durch 100 Gran Erde in 2 Stunden 0,2366 Gran NH_3.

Dieselbe Erde 2 Stunden lang in dem Verhältnisse wie bei Aetzammoniak (594 : 3988) mit Salmiaklösung behandelt, absorbirt: 0,3478 Gran NH_3 pr. 100 Gran Erde.

Weisser Pfeifenthon. Verhältniss von Erde zur Lösung 2000 : 4000; Ammoniakabsorption in 2 Stunden 0,201 Proc.

Aetzkalilösung, 1 Proc. KO enthaltend.

2000 Gran weisser Pfeifenthon, mit 4000 Gran Lösung 12 Stunden lang digerirt, nahmen 21,0 Gran = 1,05 Proc. KO auf.

Salpetersaures Kali, 1 Proc. KO in der Lösung.

2000 Gran Pfeifenthon mit 4000 Gran Lösung. Nach 24stündiger Digestion absorbirt waren 0,498 KO pr. 100 Erde.

Wenn die Ackererde nach diesen Versuchen die Eigenschaft besitzt, die in wässeriger Lösung hinzugebrachten Alkalien etc. in unlösliche Verbindungen überzuführen, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, dass das im Boden an sich enthaltene Kali, Ammoniak u. s. w. ebenfalls nur in gebundener Form darin vorkommen kann, dass das Regenwasser eine irgend erhebliche Lösung dieser Substanzen nicht zu bewirken vermag, dass mithin die Pflanzen sich die fraglichen Stoffe nur aneignen können, wenn ihre Wurzeln in unmittelbarer Berührung damit stehen.

Liebig, welcher auf diese wichtigen Beziehungen zuerst aufmerksam machte, wurde dadurch zu weiteren Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen der Ackererde veranlasst[1]. Er beschäftigte sich zunächst mit Versuchen über das Verhalten der Lösungen der Kalisalze, kieselsauren Alkalien und phosphorsauren Erden, letztere in kohlensaurem Wasser gelöst, gegen Bodenarten von verschiedenster Zusammensetzung (darunter drei an Thon reiche Erden aus Ungarn, sechs an Kalk reiche Erden aus der Havanna, kalkhaltige Lehmboden von Weyhenstephan und Bogenhausen bei München, und Kalkboden aus der Umgebung von München), nachdem er sich davon überzeugt hatte, dass alle diese Bodenarten gegen Ammoniaksalze das von Way beobachtete Verhalten zeigten.

Bei den Versuchen mit Kalisalzen liess man die titrirte Lösung, in der Regel das doppelte Volumen der Erde, durch einen mit der Erde gefüllten Stechheber von 300 CC. Inhalt hindurchfiltriren und bestimmte den Titer des Filtrats. 260 CC. der Flüssigkeit, welche erhalten ward, als eine Lösung von schwefelsaurem Kali, die im Liter 1 Gramm $KO . SO_3 = 0,541$ KO enthielt, durch Lehmboden von Bogenhausen filtrirt wurde, gaben 0,0062 Grm. KO, d. i. 0,023 Grm. pr. Liter oder gegen den ursprünglichen Gehalt 0,518 Grm. KO weniger. Ganz ähnlich gegen schwefelsaures Kali, aber auch gegen Chlorkalium und salpetersaures Kali, verhielten sich die übrigen Erden; Filtrate, in welchen noch nachweisbare Mengen von Kali zurückgeblieben waren, verloren dasselbe auf das vollständigste, wenn sie zum zweiten Male mit etwas frischer Erde in Berührung gebracht wurden. Der Gehalt des Filtrats von Chlorkaliumlösung an Chlor war gegen früher unverändert, an die Stelle des Kaliums waren aber Calcium und Magnesium getreten. — Gegen Natronsalze waren die Erden nicht ganz indifferent, allein es wurde im Vergleiche zu Kali weit weniger Natron zurückgehalten; auch hier traten im Filtrat Kalk und Magnesia an die Stelle des Alkalis.

Die Versuche mit kieselsaurem Kali wurden in anderer Weise angestellt. Abgemessene Quantitäten der gleichmässig gepulverten Erden wurden in einer Glasflasche unter kräftigem Umschütteln portionenweise mit der Wasserglaslösung versetzt, so lange bis die überstehende Flüssigkeit auf Curcuma eine schwach alkalische Reaction zeigte, welche beim Stehen nicht mehr verschwand. 1000 CC. Erde — meist nicht über 1000 Grm. wiegend, die Ungarischen Erden durchschnittlich

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 109; Bd. CVI, S. 185.

1232 — hoben die alkalische Reaction einer Kaliwasserglas-Lösung auf, welche im Liter 1,183 Grm. KO und 2,78 Gram. SiO_3 enthielt, und absorbirten an Kali:

1000 Cubikcentimeter Erde	CC. Wasserglaslösung	Gramm Kali
Gartenerde 31,8 Proc. Kalk enthaltend	1940	2,294
Lehmboden von Weyhenstephan	2200	2,601
„ „ Bogenhausen	2000	2,206
Lehmboden aus Ungarn Nro. I	2855	3,377
„ „ „ „ II	2785	3,294
„ „ „ „ III	2685	3,177
Havanna Erden		
Nro. I von grauer Farbe	1526	1,805
„ II „ gelber „	1058	1,251
„ III „ rother „	1916	2,266
„ IV „ „ „	1769	2,092
„ V „ grauer „	1210	1,431
„ VI „ „ „	1150	1,360

Versuche, nach dem früher beschriebenen Filtrirverfahren angestellt, zeigten, dass die Kieselerde der Wasserglaslösung nicht in demselben Verhältnisse wie das Alkali entzogen wird. 1000 CC. Wasserglaslösung, 1,166 Grm. KO und 2,88 Grm. SiO_3 enthaltend, verloren beim Filtriren durch:

	Grm. Kali	Grm. Kieselerde
Walderde mit 30,9 Proc. organischer Substanz im getrockneten Zustande	0,951	0,015
Gartenerde mit 18,7 Proc. organischer Substanz	1,055	1,081
Lehmboden mit 8,7 „ „ „	1,148	2,007
Ungarische Erde mit 9,84 Proc. organischer Substanz	1,152	2,644

Das Filtrat von der Walderde, welche einen fast aus reinem Quarzsand bestehenden Calcinationsrückstand lieferte, war anfangs braun gefärbt und von schwach saurer Reaction. Dieselbe Erde mit etwa 10 Proc. Schlämmkreide nass gemischt, getrocknet, gepulvert und in diesem Zustande mit Wasserglaslösung behandelt, verminderte den Gehalt von 1000 CC. der letzteren um 1,06 Grm. KO und 1,14 Grm. SiO_3 gegen obige 0,951 resp. 0,015 Grm. Bogenhäuser Lehmboden übte, nachdem durch Glühen seine organischen Bestandtheile zerstört waren, auf das Kali des Wasserglases keine absorbirende Wirkung mehr aus, entzog demselben dagegen seine Kieselerde vollständig.

Der Humusgehalt der Ackererde scheint hiernach ein geringeres Absorptionsvermögen für Kieselerde zu bedingen.

Bei den Versuchen mit phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde und phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak operirte Liebig mit Lösungen der phosphorsauren Erden in kohlensaurem Wasser, von denen er abgemessene Quantitäten mit Ackererde in

Berührung brachte, bis Proben der abfiltrirten Flüssigkeit durch eine deutliche Reaction mit Molybdänsäure die Anwesenheit von Phosphorsäuren zu erkennen gaben. Es wurde in dieser Weise näherungsweise ermittelt, dass aus einer Lösung, welche im Liter 0,610 Grm. phosphorsauren Kalk enthielt, durch 1000 CC. Erde absorbirt wurden:

Lehmboden von Bogenhausen . . .	1,098	Gramm phosphorsaurer Kalk.
Kalkreiche Gartenerde	0,976	
Erde von Weyhenstephan	0,976	
„ „ Schleissheim	0,976	

Aus einer kohlensäurehaltigen Lösung von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak (1,425 Grm. im Liter) schlugen 1000 CC. derselben Erden, die eine wie die andere, 2,565 Grm. des Doppelsalzes nieder.

Ein geringer Zusatz von Kochsalz, Natronsalpeter oder schwefelsaurem Ammoniak zu der gesättigten Mischung von Erde mit kohlensaurer Lösung phosphorsauren Kalks bewirkte, dass die überstehende Flüssigkeit augenblicklich wieder die früher verschwundene Reaction mit Molybdänsäure zeigte. Nach einigen Stunden war jedoch die Phosphorsäure wiederum vollständig verschwunden und konnte alsdann durch den doppelten oder dreifachen Zusatz der angeführten Salze nicht wieder in Lösung übergeführt werden. — Die lösende Wirkung jener Salze auf mit phosphorsaurem Kalk etc. gesättigte Ackererde schien sich nur auf den Theil der phosphorsauren Erden zu erstrecken, welcher nicht mit der Ackererde wirklich verbunden, sondern beim Zusammenbringen der kohlensauren Lösung mit der Erde in Folge des Entweichens einer Portion Kohlensäure mechanisch gefällt war. Eine Lösung von Knochenerde in Chilisalpeter und kochsalzhaltigem Wasser, mit einer zureichenden Quantität Erde direct versetzt, verlor ihre Phosphorsäure ebenso vollständig, wie die Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser; setzte man der Erde einen Ueberschuss von phosphorsauren Erdsalzen in feinzertheiltem Zustande zu, so blieb im Gegentheil ein gewisser Theil davon in Lösung, gerade so, wie wenn die Ackererde nicht damit gemengt gewesen wäre. Der Zusatz von Natron- oder Ammoniaksalzen zu Ackererde, welche phosphorsauren Kalk in ungebundenem Zustande enthält, muss hiernach eine gleichmässige Vertheilung des letzteren in allen Theilen des Bodens zur Folge haben.

Theorie der Absorptionserscheinungen. Wenn bei der Einwirkung einer Lösung von schwefelsaurem, salpetersaurem Kali oder Chlorkalium oder von Ammoniaksalzen auf Ackererde die dem verschwundenen Kali oder Ammoniak entsprechende Menge Säure in dem Filtrat an andere Basen gebunden wieder erscheint, so geht daraus mit Evidenz hervor, dass die chemische Affinität hierbei eine bestimmte Rolle spielt. Wäre die Anziehung der Ackererde zu dem Kali oder Ammoniak dieser Salze eine rein chemische, so würde sie abhängig sein müssen von einer im Boden vorhandenen chemischen Verbindung und die Quantität des absorbirten Alkalis würde im Verhältnisse stehen zu der Quantität jener Verbindung. In der That glaubte Th. Way [1]) gefunden zu haben, dass die Absorptionserscheinungen auf einem Gehalt der Erden an wasserhaltigen Doppelverbindungen von kieselsaurer Thon-

[1]) Journ. Agr. Soc. Engl. T. XIII, p. 123.

erde mit kieselsaurem Kalk oder kieselsaurer Magnesia beruhen, welche sich bei der Behandlung mit schwefelsaurem Kali z. B. in kalihaltiges Doppelsilicat umsetzen. Den Nachweis, dass diese künstlich dargestellten Verbindungen im Boden wirklich vorkommen, blieb Way indess schuldig, und Liebig [1]) zeigte, dass die angeblich beobachteten Zersetzungsweisen derselben im Widerspruche mit allen Analogien stehen. Zudem wird die Absorption kaustischen Alkalis oder Ammoniaks durch die Annahme der Way'schen Doppelsilicate nicht erklärt. Ebenso spricht der Umstand, dass eine Auflösung von phosphorsauren Erden in kohlensäurehaltigem Wasser sich ähnlich wie die wässerige Lösung eines Kali- oder Ammoniaksalzes verhält, deutlich dafür, dass die absorbirende Wirkung der Ackererde nur zum Theil auf der Bildung von festen chemischen Verbindungen beruht. Vielmehr ist anzunehmen, da das Absorptionsvermögen Bodenarten von der verschiedensten Zusammensetzung gleichmässig zukommt, dass dasselbe zum Theil auch, wie bei der Kohle, auf eine sogenannte Flächenanziehung zurückzuführen und von einer gewissen mechanischen Beschaffenheit, Porosität der Bodenbestandtheile abhängig ist. Die Veränderungen, welche Kohle in Lösungen von Metallsalzen hervorbringt, sind zum Theil auch chemischer Natur, indem in manchen Fällen nicht die Salze als solche, sondern nur einzelne Bestandtheile derselben niedergeschlagen werden (vergl. d. Art. Kohle). Nach Versuchen Liebig's entzieht reines Thonerdehydrat kieselsaures Kali seinen Lösungen in grösster Menge, so dass diese ihre alkalische Reaction völlig verlieren; kohlensaurer Kalk in der Form eines Stücks Schreibkreide mit Wasserglas zusammengebracht, erhärtet zu einer steinharten Masse, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Auch diese und ähnliche Reactionen werden bei den Absorptionserscheinungen in Wirksamkeit treten.

Es darf erwartet werden, dass es auf dem Wege mannigfach abgeänderter quantitativer Untersuchungen gelingen wird, festzustellen, wie weit die Absorptionserscheinungen auf dem einen oder anderen Grunde beruhen. Eine derartige Arbeit ist von Henneberg und Stohmann begonnen und hat bis jetzt zu folgenden Resultaten geführt [2]).

Die Versuche beziehen sich auf das Verhalten einer Erde (Kalktuff-Erde; s. deren Analyse S. 217 d. B. unter Nro. 6) gegen Ammoniak und Ammoniaksalze, und es kam dabei das von Way angegebene Verfahren zur Anwendung: Uebergiessen einer gewogenen Quantität lufttrockener Erde (von 2,36 Proc. Wassergehalt) mit abgemessenen Mengen titrirter Lösung im Ueberschuss, Filtriren nach 4stündigem oder 24stündigem oder 7tägigem Stehen, Analyse eines Theils des Filtrats und Berechnung der Resultate auf die ursprüngliche Menge der Lösung.

Die Zahlen der nachstehenden Tabelle sind meist Mittelzahlen aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen, wobei sich herausstellte, dass die Länge der Zeit, während welcher die Erde mit Salzlösung in Berührung sich befindet, auf die Stärke der Absorption (mit Ausnahme vielleicht bei phosphorsaurem Ammoniak) ohne Einfluss ist.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 377. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 152.

Ammoniak-Absorption durch 100 Grm. Erde aus 200 CC. Lösung, in Gramm NH_3 ausgedrückt.

Art der Lösung	200 CC. Lösung enthielten NH_3		
	0,170 Grm. 0,05 Aeq. im Liter	0,340 Grm. 0,1 Aeq. im Liter	0,680 Grm. 0,2 Aeq. im Liter
1) Ammoniak	0,058	0,095	0,149
2) Chlorammonium	0,0545	0,071	0,107
3) Salpetersaures Ammoniak	0,054	0,080	0,106
4) Schwefelsaures Ammoniak	0,057	0,086	0,118
Im Durchschnitt von 2) bis 4)	0,055	0,079	0,110
5) Phosphorsaures Ammoniak ($2NH_4O, HO.PO_5$	—	0,141	0,206
6) Mischung von Aetzammoniak und Chlorammonium zu gleichen Aequivalenten . . .	—	0,089	0,118

Aus diesen Zahlen folgt:

1) Die Erde hat aus concentrirteren Lösungen eine absolut grössere Quantität Ammoniak absorbirt;

2) die schwächeren Lösungen dagegen relativ mehr erschöpft: bei Aetzammoniak und den schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salzen, wenn die Lösung im Liter enthielt

0,05 Aeq. um etwa 1/3 ⎫
0,1 „ „ „ 1/4 ⎬ ihres Gehalts an NH_3,
0,2 „ „ „ 1/6 ⎭

bei phosphorsaurem Ammoniak um etwa das Doppelte vorstehender Beträge.

3) Aus den Lösungen gleichen Titers von Chlorammonium, salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak hat die Erde nahezu gleiche Mengen Ammoniak aufgenommen. Nach besonderen Versuchen der Verfasser findet eine unverkennbare Beziehung statt zwischen den Absorptionscoëfficienten (0,055, 0,079 und 0,110 im Durchschnitte für 1/20-, 1/10- und 1/5atomige Lösungen der Salze) und den Coëfficienten für die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Ammoniaklösungen, deren Titer in demselben Verhältniss wächst [1]).

Die Untersuchungen von Henneberg und Stohmann haben ferner ergeben:

4) In dem Filtrate, welches bei den Absorptionsversuchen mit

[1]) Bödecker hat gefunden, dass die von Henneberg und Stohmann beobachteten Absorptions- und Löslichkeitscoëfficienten in einem einfachen Verhältniss zu dem Ammoniakgehalt der Lösung stehen (Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft, Jahrg. 1859, S. 48). Bezeichnet a die Wirkung (Absorption des Ammoniaks oder Auflösung des Kalks) einer Lösung von dem Ammoniakgehalt p, so ist die Wirkung a' einer anderen Lösung von dem Ammoniakgehalt p'

$$a' = a\sqrt{\frac{p'}{p}};\quad \frac{a'}{a} = \frac{\sqrt{p'}}{\sqrt{p}},$$

d. h. es verhalten sich die Wirkungen, wie die Quadratwurzeln aus den Ammoniakgehalten der Lösungen.

Chlorammonium, salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak erhalten wurde, fanden sich Schwefelsäure und Salzsäure (Bestimmungen der Salpetersäure sind nicht vorgenommen) in unveränderter Menge wieder, und an der Stelle des aus der Lösung verschwundenen Ammoniaks eine äquivalente Quantität Kalk und Magnesia.

5) Ganz abweichend von diesen Salzen verhielt sich das phosphorsaure Ammoniak. Gleichzeitig mit NH_3 ward PO_5 von der Erde aufgenommen 100 Grm. lufttrockene Erde absorbirten aus 200 CC. Lösung:

enthaltend	Ammoniak	Phosphorsäure
1/20 Aeq. PO_5 1/10 „ NH_3	0,136 bis 0,150 Grm.	0,208 bis 0,288 Grm.
1/10 „ PO_5 1/5 „ NH_3	0,188 „ 0,226 „	0,304 „ 0,534 „

Die Ammoniakabsorption beträgt hier nahezu das Doppelte der in den Versuchen mit Chlorammonium etc. gefundenen; beide Bestandtheile werden annähernd in demselben Verhältnisse entzogen, wie sie in der ursprünglichen Lösung enthalten sind. Das Filtrat war frei von Kalk.

6) Der Kalkgehalt des Filtrats, welches bei Behandlung der Erde mit einer Mischung von Aetzammoniak und Salmiak erhalten wurde, war bei weitem geringer als dem absorbirten Ammoniak entspricht. Es gehen daher in diesem Falle zwei Reactionen neben einander her: eine chemische, bei welcher Zersetzung von Salmiak stattfindet, eine andere, bei welcher sich die Erde das Aetzammoniak direct aneignet.

7) Wurden statt 200 CC. Salzlösung 400 CC. mit 100 Grm. Erde in Berührung gebracht, so nahm die Erde (in dem Verhältnisse 1 : 1,2) eine grössere Quantität Ammoniak auf. Aus 1/10 atomiger Lösung von salpetersaurem Ammoniak wurden durch 100 Grm. Erde absorbirt, wenn die Salzlösung in dem Verhältnisse von 200 CC. auf 100 Grm. angewandt wurde, 0,083 Grm. NH_3, und, wenn in dem Verhältnisse von 400 CC., 0,100 Grm.

8) Der Widerstand, den die Erde dem Verluste an einmal absorbirtem Ammoniak entgegensetzt, ist grösser als die Kraft, mit der sie dasselbe absorbirt. 100 Grm. Erde wurden mit 200 CC. Salmiaklösung von 0,693 Grm. Ammoniakgehalt (0,2 Atom im Liter) 24 Stunden lang im verschlossenen Cylinder digerirt, darnach 100 CC. der überstehenden klaren Flüssigkeit abgehoben, durch destillirtes Wasser ersetzt, nach 24 Stunden wiederum 100 CC. abgehoben u. s. w. Die Bestimmungen des Ammoniakgehalts der successive abgehobenen Flüssigkeiten ergaben, dass von den ursprünglich absorbirten

0,112 Grm. NH_3,

durch Zusatz von je 100 CC. Wasser löslich geworden waren:

0,009 Grm.
0,014 „
0,011 „
0,009 „
0,010 „

Der Gehalt der Erde an absorbirtem Ammoniak betrug nach dem erstmaligen Auffüllen, wodurch der Titer der Lösung auf etwas über die Hälfte herabgebracht war, 0,112 — 0,009 = 0,103 Grm. Wäre die Erde direct mit einer Salmiaklösung von 0,1 Atom im Liter behandelt,

so würde sie nach der früheren Tabelle nur 0,071 Grm. NH_3 aufgenommen haben.

c. In Wasser lösliche Bestandtheile des Bodens.

Es erhellt aus dem Vorstehenden, dass Wasser, welches mit Ackererde in Berührung kommt, auf die Bestandtheile derselben in einer Weise einwirken wird, welche durch das Absorptionsvermögen der Ackererde den einzelnen Bestandtheilen des Bodens gegenüber bedingt ist. Die durch Wasser ausziehbaren Bestandtheile des Bodens können entweder zu denen gehören, für welche der Boden kein Absorptionsvermögen besitzt, und diese werden sich, falls sie im Boden verbreitet sind, in jedem wässerigen Bodenauszuge finden, oder zu denen, welche vom Boden absorbirt werden. Im letzteren Falle liefert ihre Anwesenheit im wässerigen Auszuge den Beweis, dass der Boden mit ihnen gesättigt war, und aus der Menge, welche in Lösung übertrat, werden wir auf die Menge schliessen können, welche der Boden enthält oder noch aufzunehmen vermag. Die Untersuchungen über die in Wasser löslichen Bestandtheile des Bodens [1]), durch welche man früher zu erfahren glaubte, welche Nahrungsmittel den Pflanzen zur Zeit zugänglich seien, gewinnen so wiederum an Interesse, wenn sie in Rücksicht auf das Absorptionsvermögen des Bodens betrachtet werden. Hierher gehörende Untersuchungen haben Verdeil und Risler ausgeführt. Sie extrahirten verschiedene Bodenarten des agronomischen Instituts zu Versailles wiederholt mit lauwarmem destillirten Wasser und verdampften die dadurch erhaltenen klaren, gelbgefärbten Auszüge im Wasserbade zur Trockne. Die Bodenarten sind mit folgenden Namen bezeichnet. 1. Mail, 2. Fasanerie, 3. Rasen, 4. Zugang der Königin, 5. Küchengarten, 6. Satory, 7. Thonboden von Galy, 8. Kalkboden von Galy, 9. Torfgrund, 10. Sandboden.

Die zur Ausziehung der Erde dienende Wassermenge wurde nicht bestimmt, so dass man über die Quantitäten löslicher Stoffe, welche ein gegebenes Gewicht Erde an das Wasser abgab, keine Vorstellung erhält.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der verschiedenen Bestandtheile, welche der Abdampfungsrückstand enthielt.

In Wasser lösliche Bestandtheile des Bodens, nach Verdeil u. Risler.

In 100 Theilen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Organische Substanzen	43,00	70,50	35,00	44,00	37,00	33,00	48,00	47,00	46,00	47,04
Asche	57,00	29,90	65,00	56,00	63,00	67,00	52,00	53,00	54,00	52,96
Schwefelsaurer Kalk	48,92	31,49	48,45	43,75	36,60	18,70	18,75	17,21	24,43	22,31
Kohlensaurer Kalk	25,60	35,29	6,08	6,08	12,35	24,25	45,61	48,50	30,61	34,59
Phosphorsaurer Kalk	4,27	2,16	2,75	6,32	12,20	18,50	3,83	9,00	0,92	8,10
Eisenoxyd	1,55	0,47	1,21	2,00	Spur	3,72	0,95	Spur	5,15	1,02
Albumin (?)	0,62	Spur	—	Spur	Spur	0,50	1,55	—	Spur	—
Chloralkalimetalle	7,63	3,55	6,19	14,45	18,51	—	9,14	6,21	6,06	4,05
Kieselsäure	5,49	13,67	25,71	15,61	19,60	21,60	5,00	5,50	8,75	15,58
Alkalien an Kieselsäure gebunden	3,77	4,23	5,06	4,13	7,23	4,65	7,60	—	7,45	6,47
Magnesia	—	—	—	—	Spur	—	7,60	8,32	—	—

[1]) Verdeil u. Risler, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 388.

Der trockene Rückstand der Auszüge enthielt im Mittel 1,5 Proc. Stickstoff, wie Verdeil und Risler angeben in der Form von Ammoniak.

Es ist zu bedauern, dass die Verfasser in den Rückständen die wichtigsten Bodenbestandtheile unbestimmt liessen, insbesondere dem Vorkommen der Salpetersäure und dem Verhältnisse von Kali zu Natron keine Aufmerksamkeit schenkten. Dagegen glauben sie in der organischen Substanz einen neutralen zucker- oder dextrinartigen Körper entdeckt zu haben, dem sie die Fähigkeit zuschreiben, in Wasser unlösliche Mineralstoffe zu lösen und dessen Gegenwart in jeder fruchtbaren Erde nothwendig sei, um den Uebergang der Mineralstoffe in die Pflanzen zu vermitteln. Diese Ansicht hat mit Recht von verschiedenen Seiten Widerspruch erfahren.

Wo der Boden mit Hülfe unterirdischer Röhren trockengelegt ist, fliesst durch diese Wasser ab, welches durch Ackererde und Untergrund hindurchfiltrirte. Die Besorgniss, dass durch einen solchen Auslaugeprocess der Boden einen bedenklichen Verlust an werthvollen Bestandtheilen erleiden könnte, hat wiederholte Untersuchungen dieser Drainwasser [1]) veranlasst, durch welche die bei dem Studium der Absorptionserscheinungen erkannten Gesetze eine neue wichtige Stütze erhielten. Es fanden sich im Drainwasser Ammoniak und Kali stets nur in ausserordentlich kleiner, Natron und Kalk in erheblich grösserer Menge selbst dann vor, wenn der Boden erstere Bestandtheile vorwiegend enthielt. So fand Krocker im Boden 0,001 Proc. Kali und 0,006 Proc. Natron, im daraus abfliessenden Drainwasser in 10000 Theilen 0,016 Kali und 0,098 Natron. Way's Analysen ergaben in 70000 Theilen Drainwasser folgende Bestandtheile. Die Analysen beziehen sich auf Drainwasser, welches aus 3 Fuss tief liegenden Röhren von grösstentheils stark gedüngtem Lande abfloss und dessen Menge, nach Way's Beobachtungen, im Durchschnitt jährlich 42,4 Proc. des gefallenen Regens betrug.

In 70000 Theilen:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kali	Spur	Spur	0,02	0,05	Spur	0,22	Spur
Natron	1,00	2,17	2,26	0,87	1,42	1,40	3,20
Kalk	4,85	7,19	6,05	2,26	2,52	5,82	13,00
Magnesia	0,68	2,32	2,48	0,41	0,21	0,93	2,50
Eisenoxyd und Thonerde	0,40	0,05	0,10	—	1,30	0,35	0,50
Kieselsäure	0,95	0,45	0,55	1,20	1,80	0,65	0,85
Chlor	0,70	1,10	1,27	0,81	1,26	1,21	2,62
Schwefelsäure	1,65	5,15	4,40	1,71	1,29	3,12	9,51
Phosphorsäure	Spur	0,12	Spur	Spur	0,08	0,06	0,12
Organische Substanz	7,00	7,40	12,50	5,60	5,70	5,80	7,40
Salpetersäure	7,17	14,74	12,72	1,95	3,45	8,05	11,45
Ammoniak	0,018	0,018	0,018	0,012	0,018	0,018	0,006

Da das Drainwasser mit Ackererde und Untergrund nach einander in Berührung kommt, so wird es aus beiden Bodenschichten Bestandtheile aufnehmen können. Andererseits ist es aber auch denkbar, dass in gewissen Fällen dem Wasser, welches durch stark gedüngte Acker-

[1]) Wolff, die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues 3. Aufl. S. 818. — Krocker, Annal. d. preuss. Landwirthsch. Bd. XXII, S. 391. — Way, Journ. Agr. Soc. Engl. T. XVII, p. 123.

erde sickerte, in Berührung mit dem Untergrunde dort ein Theil der gelösten Substanzen durch Absorption entzogen wird. Dagegen lässt sich mit Hülfe des von Fraas eingeführten und unten beschriebenen Lysimeters [1]) das Wasser getrennt auffangen, welches aus der Ackererde in den Untergrund abfliesst. Zöller konnte bei Analysen solchen Wassers, welches durch eine Erdschicht von 6 Zoll filtrirt war, niemals Ammoniak nachweisen, dagegen fand er beträchtliche Mengen Salpetersäure an Kalk oder Magnesia gebunden.

Da Zöller zugleich die Quantität des sich in den Lösungsmessern ansammelnden Wassers bestimmte, so ergiebt sich aus seinen Analysen die Menge der Bestandtheile, die von einer gegebenen Bodenfläche überhaupt in den Untergrund geführt oder innerhalb derselben Zeit den Pflanzen in wässeriger Lösung zugeführt werden können. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Angaben Zöller's über die Bestandtheile des Lysimeterwassers in einer Million Gewichtstheilen, und ferner die Menge dieser Bestandtheile in Pfunden ausgedrückt für einen bayerischen Morgen und ein Jahr berechnet. Die Bodenarten sind folgende: 1. gedüngter Kalkboden mit Vegetation; 2. roher Thonboden mit Vegetation; 3. roher Thonboden ohne Vegetation; 4. gedüngter Thonboden ohne Vegetation; 5. gedüngter Thonboden mit Vegetation.

Lysimeterwasser, nach Zöller.

1 Million Theile Wasser enthalten Pfunde	1.	2.	3.	4.	5.
Festen Rückstand bei 100° C.	472,32	254,64	292,64	305,20	291,50
Darin Asche	317,62	176,74	194,78	214,50	212,16
Kali	6,50	2,37	2,03	5,46	3,82
Natron	7,11	5,60	7,43	23,74	6,02
Kalk	145,86	57,60	70,80	68,41	92,34
Magnesia	20,52	8,80	1,32	2,93	5,12
Eisenoxyd	1,32	6,35	8,26	5,76	4,30
Chlor	57,49	9,52	20,87	39,46	35,27
Phosphorsäure	2,23	—	—	—	—
Schwefelsäure	17,47	27,13	27,82	29,30	33,49
Kieselsäure	10,46	11,35	17,46	9,50	9,34

Ein bayerischer Morgen verliert auf 6 Zoll Tiefe in Pfunden (= ½ Kilogramm):

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	787600	1486000	1451840	1583200	984160
Darin fester Rückstand b. 100°C.	372,0	378,40	423,28	423,20	294,88
Asche	250,0	262,60	283,60	339,60	208,80
Kali	5,12	3,52	2,96	10,64	3,76
Natron	5,60	8,32	10,80	37,60	5,92
Kalk	115,00	85,60	102,80	108,32	90,88
Magnesia	16,24	13,20	1,72	4,64	5,04
Eisenoxyd	1,04	9,52	12,00	9,12	4,24
Chlor	45,28	14,16	30,32	62,48	34,72
Phosphorsäure	1,76	—	—	—	—
Schwefelsäure	13,76	40,32	41,20	46,40	32,96
Kieselsäure	8,40	16,80	25,36	15,04	9,20

[1]) Fraas, die Natur der Landwirthschaft 1857; Bd. I, S. 125. — Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 27.

d) Stickstoffgehalt des Bodens[1]). Eine grosse Anzahl von Versuchen hat dargethan, dass jeder bislang in dieser Beziehung untersuchte Boden beim Glühen mit Natron-Kalk Ammoniak entwickelt. Die Menge des so erhaltenen Ammoniaks schwankte für verschiedene Bodenarten zwischen 0,007 und 0,99 Proc. Bei einer grösseren Reihe von Bestimmungen erhielt Krocker folgende Zahlen:

Untersuchte Bodenarten.	In 100 Thln. lufttrockener Erde.	In 1 Hectare auf 0,25 Meter Tiefe.
		Pfunde
Thoniger Boden vor der Düngung	0,17	20314
Thoniger Boden	0,163	19723
Ackerkrume von Hohenheim	0,156	18720
Untergrund desselben Feldes	0,104	12532
Thoniger Boden vor der Düngung	0,149	17953
Desgleichen	0,147	17713
Zu Gerste bestellter Boden	0,143	17446
Lehmboden vor der Düngung	0,135	16537
Desgleichen	0,133	16292
Nie gedüngte Erde aus Amerika	0,116	12644
Sandiger, nie bebauter Boden	0,096	12000
Ausgegrabene lehmige Erde	0,088	11000
Sandiger, nie bebauter Boden	0,056	7028
Fast reiner Sand	0,031	4045

Nach diesen und den unten anzuführenden Erfahrungen sind wir berechtigt, die Anwesenheit gebundenen Stickstoffs in jedem Boden vorauszusetzen, aber ohne weitere Anhaltspunkte noch nicht im Stande zu entscheiden, ob das Ammoniak in den untersuchten Bodenarten bereits enthalten war, oder ob es beim Glühen mit Natron-Kalk aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebildet wurde. Nach Liebig ist die Hauptmenge des Stickstoffs im Boden als Ammoniak enthalten und stammt zum grössten Theil aus der atmosphärischen Luft. Ueberall, wo diese mit dem Boden in Berührung kommt, wird sie an denselben Ammoniak abgeben; als W. Mayer feuchtes Ammoniakgas über Kalkboden von Schleissheim leitete, wurde Ammoniak absorbirt, das nach 14tägigem Liegen des Bodens an der Luft ausser dem im Boden schon enthaltenen noch 0,39 Proc. betrug; Erde aus dem botanischen Garten bei München hatte nach derselben Zeit 0,234 Proc. zurückgehalten. Zu diesem Ammoniak kommt noch das hinzu, was nach Way's oben erörterten Versuchen dem Regenwasser entzogen wird.

Wenn wir daher aus diesem Verhalten des Bodens zu Luft und

[1]) Liebig, Agriculturchemie; Theorie und Praxis in der Landwirthschaft. — Wolff, die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues 3. Aufl. S. 238. — Boussingault, Economie rurale T. II, p. 74. — Krocker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 387. — C. Schmid, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 129. — Petzoldt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 1. — W. Mayer, Ergebnisse landw. u. agriculturchem. Versuche d. landw. Vereins in München Bd. I, S. 127. — Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 27. — Salpeterbildung: Kuhlmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 289. — Boussingault, Compt. rend. T. XLIV, p. 108. — Cloëz, Compt. rend. T. XLI, p. 935. — De Luca, Compt. rend. T. XLI, p. 1251; XLIII, 865. — Way, Journ. R. Agr. Soc. Engl. T. XVII, p. 123.

Wasser folgern dürfen, dass derselbe fertig gebildetes Ammoniak enthält, so muss doch eine weitere Menge Stickstoff in jedem mit Pflanzen bestandenen Boden in ähnlicher Form wie im verrotteten Miste oder als Bestandtheil der humusartigen Stoffe enthalten sein. Bei der Fäulniss und Verwesung wird sich dieser Stickstoff ebenfalls in Ammoniak verwandeln; wie Reiset nachgewiesen hat, zugleich unter Freiwerden gasförmigen Stickstoffs. Bevor Liebig auf den Ammoniakgehalt des Bodens aufmerksam gemacht hatte, vermuthete man in der Regel allen bei der Analyse gefundenen Stickstoff als in organischer Verbindung darin enthalten. In der That musste das Absorptionsvermögen der Ackererde gegen Ammoniak genau bekannt sein, bevor man die Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniaksalzen in solchen Bodenarten annehmen konnte, die an Wasser nichts oder nur unerhebliche Mengen davon abgaben. Kohlensaures und reines Ammoniak konnte man in den vor der Analyse im Vacuum oder gar bei 100⁰ bis 130⁰ C. getrockneten Bodenproben noch weniger voraussetzen (übrigens fehlen besondere Versuche darüber, welche Erden das absorbirte Ammoniak bei dieser Temperatur zurückhalten [1]). Da wir nun ferner kein Mittel besitzen, durch directe analytische Versuche das im Boden enthaltene Ammoniak zu bestimmen, so erklärt es sich, dass die Ansichten der Chemiker über die Bedeutung, welche dem Vorkommen des Stickstoffs in jeder der beiden Formen zukommt, getheilt sind; während einige von ihnen mit Liebig fast allen im Boden enthaltenen Stickstoff als Ammoniak ansehen, nehmen andere die Hauptmenge als in organischer Verbindung befindlich an. Die Erörterungen über die Nothwendigkeit der Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen zum Gedeihen der Culturpflanzen sind die Veranlassung geworden, dass diesem Gegenstande neuerdings besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Während Boussingault nur die Möglichkeit darzulegen suchte, dass bei der Verbrennung mit Natron-Kalk Ammoniak liefernde Bodenarten nichts davon enthalten, C. Schmid und Petzoldt das Vorkommen des Stickstoffs in organischer Verbindung nur für die von ihnen untersuchten Schwarzerden Russlands in Anspruch nahmen, stellte Wolff allgemein die Behauptung auf, dass in allen Bodenarten die Menge des in organischer Verbindung enthaltenen Stickstoffs diejenige weit übertrifft, welche als fertig gebildetes Ammoniak vorhanden ist; er glaubt daher, dass die Menge des Stickstoffs im Boden mit der Menge des Kohlenstoffs steigt und fällt, und stützt seine Ansicht, indem er die von ihm und Anderen ausgeführten Bestimmungen des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes der Bodenarten anzieht. In russischen Schwarzerden des Gouvernements Orel, von denen die drei ersten Proben nie cultivirt waren, fand C. Schmid:

In 100 Thln. bei 100⁰ bis 115⁰ C. getrockneter Erde	Glühverlust.	Stickstoff.
Oberste Schicht	12,16	0,99
Vier Werschock tiefer	8,29	0,45
Ueber dem Untergrunde	5,73	0,33
Ungedüngter Ackerboden	8,62	0,48

[1]) Thonboden (mit 0,1734 Proc. Stickstoff) absorbirte beim Uebergiessen mit Ammoniak und Austrocknen im Wasserbade 0,736 Proc., wovon nach dem Mengen der Erde mit gebranntem Kalk bei 120⁰ C. in 24 Stunden erst $\frac{1}{8}$ fortgegangen

In russischen Schwarzerden des Gouvernements Tambow fand Petzoldt:

In 100 Thln. bei 115° bis 120° C. getrockneter Erde	Glühverlust.	Stickstoff.
Gedüngter Ackerboden	18,18	0,77
Ungedüngter Untergrund	9,48	0,33
Ungedüngte Ackerkrume	8,28	0,30

Schottische Weizenboden enthalten nach Anderson:

Ackerkrume.

Boden von	Kohlenstoff.	Stickstoff.
Mid-Lothian	4,510 Proc.	0,220 Proc. = 20,50 : 1
East-Lothian	1,981 „	0,130 „ = 15,24 : 1
Perthshire	2,550 „	0,210 „ = 12,14 : 1
Morayshire	0,714 „	0,074 „ = 9,65 : 1
Untergrund.		
Mid-Lothian	1,306 Proc.	0,973 Proc. = 13,42 : 1
East-Lothian	1,563 „	0,150 „ = 10,42 : 1
Perthshire	2,030 „	0,170 „ = 11,94 : 1
Morayshire	0,390 „	0,048 „ = 8,12 : 1

Sandige Bodenarten Sachsens nach Ritthausen:

	Kohlenstoff.	Stickstoff.
1.	1,415 Proc.	0,107 Proc. = 13,22 : 1
2.	1,148 „	0,115 „ = 9,98 : 1
3.	1,537 „	0,126 „ = 12,20 : 1
4.	2,163 „	0,113 „ = 19,14 : 1
5.	1,396 „	0,089 „ = 15,68 : 1

Hohenheimer Bodenarten nach Wolff:

	Ackerkrume bei 130° C. getrocknet.		Untergrund 8 bis 10 Zoll tief bei 130° C. getrocknet.	
	Kohlenstoff.	Stickstoff.	Kohlenstoff.	Stickstoff.
1.	0,695 Proc.	0,137 Proc. = 5,07 : 1	0,452 Proc.	0,119 Proc. = 3,80 : 1
2.	0,976 „	0,170 „ = 5,75 : 1	0,529 „	0,151 „ = 3,44 : 1
3.	1,010 „	0,201 „ = 5,03 : 1	0,569 „	0,178 „ = 3,20 : 1
4.	0,918 „	0,208 „ = 4,71 : 1	0,349 „	0,157 „ = 2,20 : 1
				1 Fuss tief:
5.	5,870 „	0,864 „ = 6,97 : 1	3,490 „	0,300 „ = 11,63 : 1
				1½ Fuss tief:
6.	1,020 „	0,192 „ = 5,31 : 1	0,210 „	0,029 „ = 7,24 : 1
				3 Fuss tief:
			0,138 „	0,007 „ = 19,86 : 1

war. 72 Stunden auf 120° bis 140° C., dann 5 Stunden auf 180° bis 200° C. erhitzt, erhielt der Boden doch noch fast die Hälfte des absorbirten Ammoniaks (Kraut).

Wolff folgerte aus diesen Bestimmungen, dass bei Beurtheilung der Güte eines Bodens nicht allein die absolute Menge des Stickstoffs, sondern auch dessen Verhältniss zum Kohlenstoff berücksichtigt werden müsse. Ein Boden sei um so fruchtbarer, je mehr Stickstoff im Verhältnisse zum Kohlenstoff derselbe enthalte, denn desto leichter unterliege die organische Substanz den verändernden Einflüssen der Atmosphärilien. Indess sind seine eigenen Bestimmungen wenig geeignet, das Bestehen eines constanten Verhältnisses zwischen Kohlenstoff und Stickstoff für Bodenarten von gleicher Fruchtbarkeit wahrscheinlich zu machen, offenbar deshalb, weil die im Boden enthaltenen organischen Verbindungen höchst ungleicher Natur sind, und weil der von ihm behufs der Analyse bei 130° C. getrocknete Boden Ammoniak oder Ammoniaksalze zurückhielt. Während Wolff im Boden auf 1 Thl. Stickstoff meistens 4 bis 6 Thle. Kohlenstoff fand, enthalten die Huminkörper der Dammerde nach Mulder (s. Bd. III, S. 935) nur 1 Thl. Stickstoff auf etwa 10 Thle. Kohlenstoff. Ausserdem konnten Wolff's Analysen von bei 130° C. getrockneten Bodenproben über die Menge des vom Boden aus der Luft und dem Wasser absorbirten Ammoniaks keinen Aufschluss geben.

Man glaubte bislang annehmen zu dürfen, dass das durch Umsetzung der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen entstandene und das vom Boden absorbirte Ammoniak keine weitere Veränderungen erleide. Aber neuere Beobachtungen haben gezeigt, dass die im Boden schon früher bemerkten salpetersauren Salze [1]) nicht allein aus dem meteorischen Wasser stammen, sondern dass im Boden selbst eine fortdauernde Salpeterbildung vor sich geht. Bei Untersuchung von Drainwassern fand Way, dass eine ungleich grössere Menge von Salpetersäure durch die Drains abfliesst, als der Boden mit dem Regen erhält, und dass ihre Quantität dem Düngungszustande des Bodens entsprechend wechselt. Boussingault erkannte, dass salpetersaures Natron selbst dann die Vegetation kräftig beförderte, wenn der Boden frei von organischen Ueberresten war, und widerlegte damit die frühere Ansicht Kuhlmann's, dass die salpetersauren Salze erst nach im Boden vorhergegangener Umwandlung in Ammoniak assimilirbar würden. Er knüpfte daran Untersuchungen über das Vorkommen der salpetersauren Salze im Boden, durch die deren immerwährende Bildung ausser Frage gestellt wurde. In der That sind, wie Boussingault erinnert, im gedüngten Boden, der ausserdem noch Mergel oder Asche zugeführt erhält und in dem durch die Drainirung und Bearbeitung der Luftzutritt befördert wird, dieselben Bedingungen vorhanden, welche wir in den Salpeterplantagen zu vereinigen suchen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass sich in der vor Regen geschützten Salpeterplantage die einmal gebildeten salpetersauren Salze anhäufen, während sie aus dem Boden durch jeden Regen ausgewaschen werden. Demgemäss fand Boussingault den Gehalt des Bodens an salpetersauren Salzen abhängig von der vorhergegangenen Witterung.

---

[1]) Ausser Bowles, Proust und Einhoff fand auch Hünefeld (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 26) in allen von ihm untersuchten Ackererden salpetersaures Ammoniak. Den Gehalt der Kreidegebirge an salpetersauren Salzen kannte Gaultier de Claubry (Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 24), den des Bodens und die Aufnahme salpetersaurer Salze durch die Pflanzen Vaudin (Journ. de chim. et de med. T. VIII, p. 674; T. IX, p. 321).

Ein stark mit Stallmist gedüngter Boden von Liebfrauenberg, aus Vogesensandstein und buntem Sandstein entstanden, enthielt im Kilogramm nach 14tägiger Trockenheit am 9. August eine, 0,211 Grm. salpetersaurem Kali entsprechende Menge Salpetersäure, was auf die Hectare berechnet bis zu 33 Centim. Tiefe 1055 Kilogrm. Salz ausmacht. Als derselbe Boden am 29. August nach dazwischen stattgefundenen täglichen Regengüssen wieder untersucht wurde, enthielt er im Kilogrm. nur noch 0,0087 Grm. Salpeter oder 43 Kilogrm. auf die Hectare; anhaltender Regen im September musste selbst diese Quantität noch vermindern und dennoch hatte sich am 10. October während 14tägiger Trockenheit wieder soviel Salpeter gebildet, dass die gefundene Menge 1490 Kilogrm. auf die Hectare betrug. Der untersuchte Boden war aussergewöhnlich stark gedüngt, aber auch im ungedüngten oder normal gedüngten Boden fand Boussingault Salpeter, wenn gleich weit geringere Mengen. Es enthielten im Cubikmeter an Salpeter: der Boden eines Fichtenwaldes von dem Gipfel der Vogesen, der kein anderes Wasser als das des Regens empfing, am 4. Sept. 0,7 Grm.; Sand aus dem Walde von Fontainebleau am 15. Oct. 3,27 Grm.; Heideboden eines Waldes bei Hatten nicht weit vom Rhein am 15. Aug. 12 Grm.; Wiesenboden vom Ufer der Sauer, aus einem Thale der Vogesen und von einer Weide bei Rödersdorf (Haut-Rhin), 1 bis 11 Grm. Bei Untersuchung von 19 Proben guten Ackerbodens wurde 4 Mal kein Salpeter, in den übrigen Fällen zwischen 0,8 und 14,4 Grm. schwankende Mengen erhalten. Dagegen ergab eine seit 5 Jahren gemergelte Erde den hohen Gehalt von 108 Grm. Salpeter im Cubikmeter, obgleich der Mergel, unmittelbar der Grube entnommen, von Salpeter frei war. Berücksichtigt man, dass die vorstehenden Bestimmungen in einem regnischen Herbst ausgeführt wurden, und dass der gefundene Salpeter somit fast nur die Menge repräsentirt, die seit dem letzten starken Regen im Boden gebildet wurde, so ergiebt sich aus ihnen mit Bestimmtheit, dass eine immerwährende Umsetzung des Ammoniaks in Salpetersäure im Boden stattfindet, eine Annahme, welche noch dadurch gestützt wird, dass Boussingault in der vor Regen geschützten Erde von Gewächshäusern des *Jardin des Plantes* und des botanischen Gartens der *Ecole de Médicine* um vieles beträchtlichere Mengen Salpeter, 804, 161 und 185 Grm. im Cubikmeter, angehäuft fand. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Salpeterbildung in Kalkboden leichter und im grösseren Maassstabe vor sich geht, als in Thonboden.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob die Salpetersäure im Boden allein aus dem Ammoniak gebildet sei, oder ob eine directe Bildung aus dem Stickstoffe der Luft und dem Sauerstoffe in der Ackerkrume stattfinde. Seit Schönbein gezeigt hat, dass der ozonisirte Sauerstoff die Fähigkeit besitzt, sich direct mit dem Stickstoff zu Salpetersäure zu vereinigen, können wir die Möglichkeit einer Salpeterbildung aus atmosphärischem Stickstoff im Boden nicht bestreiten, aber es liegen keine directe Versuche vor, welche darthun, dass ein solcher Vorgang wirklich stattfindet. Man hat die Versuche von Cloëz und de Luca, welche fanden, dass ammoniakfreie Luft in Berührung mit porösen alkalischen Substanzen (Cloëz), mit Kalium und Kalihydrat (de Luca) Salpeter bildet, in diesem Sinne gedeutet, aber wie Zöller gewiss mit Recht bemerkt, wird der active Sauerstoff überall, wo er Ammoniak antrifft, auf dieses zuerst einwirken und es in salpetersaures Ammoniak um-

wandeln. Nur in ammoniakfreien Bodenarten, die auch ausserdem keine stickstoffhaltige organische Substanzen enthalten, dürfen wir eine directe Oxydation des atmosphärischen Stickstoffes vermuthen; dass solche Bodenarten aber nicht vorkommen, haben die obigen Bestimmungen zur Genüge gezeigt.

e. Von den Mitteln, die zur Verbesserung des Bodens dienen, soll hier nur eins, das Brennen des Bodens, Thonbrennen[1]), besprochen werden, da die übrigen entweder überhaupt nicht hierher gehören (Drainirung, Bearbeitung des Bodens) oder in dem Artikel Dünger zu besprechen sind.

Obgleich das Brennen des Bodens schon den Römern bekannt gewesen sein soll, in einigen Gegenden Deutschlands einheimisch ist und in England seit 1730 vereinzelt, dann seit 1815 häufiger angewandt wurde, so begann man doch dasselbe erst dann zu erörtern und Erklärungen seiner günstigen Wirkung aufzustellen, seit Alex. Beatson's Schrift[2]) die Aufmerksamkeit auf dieses Culturverfahren lenkte. Lampadius fand die günstige Wirkung des gebrannten Thons bestätigt; Sprengel untersuchte die dabei in Anwendung gekommenen Materialien und den Boden, auf dem der Thon gewirkt hatte; beide empfahlen das Thonbrennen, jedoch nicht in der Ausdehnung, in welcher es Beatson angewandt haben wollte. Es scheint in Deutschland nur vereinzelt, in England allgemeinen Eingang gefunden zu haben; die hier gemachten Erfahrungen stellte Hartstein 1853 zusammen; ausserdem hat Struckmann 1856 noch eigene Versuche mitgetheilt.

Das Brennen des Bodens wird insbesondere zur Verbesserung des steifen Thonbodens angewandt. Man entnimmt den zum Brennen bestimmten Thon entweder von uncultivirten Ecken und Rändern der Felder und röstet ihn in gemauerten oder transportablen eisernen Oefen, in Gräben, häufiger in grösseren oder kleineren Haufen in der Weise, dass man zuerst das Brennmaterial aufschichtet, dasselbe nach dem Ueberdecken mit einer dünnen Erdschicht entzündet und, sobald es im vollen Brande ist, allmälig frischen Thon so lange überschüttet, als derselbe noch genügend erhitzt wird. Gut gebrannter Thon soll porös und mürbe sein und der Luft ausgesetzt leicht zerfallen; um dieses zu erreichen, ist es nothwendig, den Thon nur allmälig in dünnen Schichten einer gleichmässigen Einwirkung der Hitze auszusetzen. Zu starkes Brennen, wie es stattfindet, wenn die Flamme die Thondecke durchbricht, würde den Thon in einen steinharten unbrauchbaren Zustand versetzen. — Man bringt den gebrannten Thon zerkleinert auf das Land zurück, vermischt ihn möglichst innig mit der Ackerkrume, und rechnet dabei als geringste Quantität, die man einem Acker engl. geben muss, um sichtbare Wirkung zu erzielen, 9 Fuder à 20 Scheffel preuss. (= 250 Hectoliter pr. Hectare), gewöhnlich wendet man grössere Mengen an, bis zu 50 Fuder pr. Acker, ja Liebig theilt einen Fall mit, in dem das Brennen des

---

[1]) Erdmann's Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. V, S. 33; VI, 347; VIII, 393; XIV, 231; XV, 289; XVI, 446; XVIII, 331 (Lampadius). — V, 318; VIII, 208 (Sprengel) — X, 86 (Zierl). — Journ. f. prakt. Chem. I, 161 (Sprengel). — I, 356; II, 376 (Lampadius). — I, 363 (Kersten). — LVI, 159 (Völker). — Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft 5. Jahrg. 1 (Struckmann). — Liebig's Agriculturchemie; Sprengel's Bodenkunde; Hartstein, vom engl. u. schott. Düngerwesen 1853, 149. —

[2]) Neues Ackerbausystem ohne Dünger, Kalk und Brache, deutsch von Haumann 1828.

Bodens bis zu einer Tiefe von 3 Fuss vorgenommen wurde. — Die Wirkung der beschriebenen Behandlungsweise des Bodens ist eine für die nachfolgende Vegetation sehr günstige. Liebig sah steifen Thonboden dadurch aus dem Zustande der höchsten Sterilität in den der grössten Fruchtbarkeit übergehen; bei verschiedenen in England ausgeführten comparativen Versuchen ergab sich stets eine beträchtliche Steigerung der Erträge. Ganz besonders günstig ist das Ergebniss bei den Wurzelgewächsen.

Bei der Erklärung der günstigen Wirkung des gebrannten Thons ist zuerst ins Auge zu fassen, dass der zähe, plastische und für Wasser undurchdringliche Thon durch die Hitze locker und porös wird und zu Pulver zerfällt, dass daher das Brennen des Bodens denselben lockert, die Verdunstung des Wassers befördert, das Eindringen der Pflanzenwurzeln erleichtert und die Bearbeitungskosten ermässigt. Indess hielten schon Lampadius und Sprengel diese Erklärung nicht für ausreichend und versuchten, indem sie die chemischen Eigenschaften des gebrannten Thons berücksichtigten, eine Erklärung im Sinne der damals herrschenden Humustheorie. Lampadius hielt den gebrannten Thon für besser geeignet, humussaure Thonerde zu bilden, und diese sollte der die Vegetation befördernde Körper sein. Nach Sprengel ist das Bodenbrennen nützlich, weil es das der Vegetation schädliche Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, weil sich beim Brennen Russ in der Erde absetzt, und weil sich im gebrannten Thon Ammoniak bildet. Später nimmt er an, mässig gebrannter Thon enthalte Eisenoxydul, und dieses bedinge die günstige Wirkung, indem es den Stickstoff der Luft in Ammoniak verwandle, aber wieder an anderen Orten wird auch dem Gehalt des Thons an löslichen Mineralstoffen Bedeutung beigelegt. In einer, wie es scheint, unbeachtet gebliebenen Abhandlung gab Zierl die jetzt noch für richtig angenommene Erklärung. Indem er an die inzwischen von Fuchs gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Thone und anderer Silicate im Feuer erinnerte, verglich er den gebrannten Thon einem aufgeschlossenen Mineral und nahm an, dass derselbe in Folge seines den Pflanzen zugänglich gewordenen Gehalts an Kieselerde, Kali und anderen Bestandtheilen der Vegetation förderlich sei. Diese Ansicht wurde von Liebig zur Geltung gebracht. Der gewöhnliche Töpferthon, obwohl die sterilsten Bodenarten bildend, enthält dennoch in seiner Zusammensetzung alle Bedingungen des üppigsten Gedeihens der meisten Pflanzen, aber der Thonboden ist der Luft, dem Sauerstoff und der Kohlensäure unzugänglich und seine Bestandtheile sind in einem Zustande vorhanden, der sie unfähig macht, in die Pflanzen überzugehen. Durch schwache Glühhitze werde der Thon aufgeschlossen, das Brennen des Bodens sei ein Mittel, die Verwitterung der alkalischen Thonerdesilicate zu beschleunigen und die Pflanzen mit den ihnen nothwendigen, aber bis dahin unzugänglichen Nahrungsstoffen zu versorgen.

Durch Experimentaluntersuchungen versuchten Völker, Anderson und zuletzt Struckmann Aufschlüsse über die Veränderungen zu erlangen, welche der Thon durch Brennen erleidet. Völker untersuchte einen aus der Verwitterung des rothen Sandsteins hervorgegangenen Thon im natürlichen Zustande und nach dem Brennen bei verschiedenen Hitzgraden, und gelangte durch den Vergleich der Analysen zu derselben Ansicht über die Ursachen der günstigen Wirkung des gebrannten Thons, welche Liebig bereits ausgesprochen hatte. Der natürliche Thon enthielt neben seinen Hauptbestandtheilen Phosphorsäure, Kali und

Natron in sehr merklicher Menge (die Alkalien bis zu 2 Proc.), ferner einen in verdünnter Salzsäure löslichen Theil, worin ebenfalls sich Alkalien und Phosphorsäure vorfanden. Durch Brennen nahm die Menge der löslichen Bestandtheile sowie der Gehalt an löslichen Alkalien anfangs sehr zu, durch zu starkes Brennen dagegen wieder ab. Die Menge der Phosphorsäure im löslichen Theile nahm nicht zu. Die nachfolgende Tabelle enthält die von Völker gegebenen Zahlen: 1. ungebrannter Thon, 2. mässig gebrannter, 3. stärker gebrannter, 4. zu stark gebrannter Thon.

In 100 Theilen	1.	2.	3.	4.
Bei 100° C. entweichendes Wasser . .	5,54 }	9,16	9,20	9,30
Organische Reste u. gebundenes Wasser	3,62 }			
In Salzsäure unlösliche Substanzen . .	84,10	80,26	81,85	85,30
In Salzsäure lösliche Substanzen:				
Kieselsäure	1,45	1,38	1,58	1,15
Thonerde und Eisenoxyd	3,07	8,25	6,09	2,97
Kohlensaurer Kalk	0,74	0,42	0,55	0,19
Kali	0,27	0,94	0,51	0,54
Natron	0,22	0,34	0,31	0,10
Phosphorsäure	0,38	0,17	0,13	Nicht bestimmt
Chlor, Schwefelsäure, Magnesia . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
	99,39	100,92	100,22	99,55

Durch Völker's Untersuchung wurde zugleich die Angabe Sprengel's widerlegt, dass das Verhalten des gebrannten Thons gegen Ammoniak oder eine im gebrannten Thon vor sich gehende Ammoniakbildung die Ursache seiner vortheilhaften Wirkung sei. Völker fand, dass ungebrannter Thon mehr Ammoniak ausgiebt als gebrannter, nachdem derselbe einige Monate an der Luft gelegen hat; und dass die von gebranntem Thon absorbirte Menge Ammoniak überhaupt zu gering ist, als dass sie irgend einen bemerkbaren Effect haben könnte. Er schreibt daher die chemische Wirksamkeit des Brennens wesentlich einem vermehrten Gehalt des Thons an disponiblem Alkali zu und erklärt daraus, warum der Erfolg besonders auffallend bei den viel Alkali aufnehmenden Wurzelgewächsen sei. — Zu ähnlichen Ergebnissen wurde Struckmann durch seine mit einem Schieferthon der unteren Keuperformation ausgeführte Untersuchung geleitet. Der schwach geglühte Thon zeigte einen grösseren Gehalt an Eisenoxyd, Thonerde, Bittererde, Kali und Schwefelsäure im löslichen Zustande, die Quantität des löslichen Kalks und Manganoxyduls war dieselbe geblieben, von löslicher Kieselerde, Phosphorsäure und Natron enthielt der ungeglühte Thon Spuren, der geglühte geringe aber bestimmbare Mengen.

C. Bodenanalyse [1].

Die Methode, welche bei der chemischen Analyse der Bodenarten noch jetzt befolgt wird, ist in ihren Grundzügen dieselbe,

[1]) Sprengel's Bodenkunde, 1837, S. 370. — Fresenius, Anleit. zur quantitativen Analyse 4. Aufl. S. 518. — Wöhler, Uebungen in der Analyse 1853, S. 167. — E. Wolff, Anleitung zur Untersuchung landwirthsch. wichtiger Stoffe, 1857, S. 71. — Fraas, die Natur der Landw. 1857. Bd. I, S. 125. — W. Mayer, Ergebn. landwirthschaftl. u. agricultur-chemischer Versuche. München. Heft I, S. 127. — Boussingault, Compt.

welche Sprengel und Otto in Sprengel's Bodenkunde beschrieben haben. Sie geht von dem Grundsatze aus, dass es, um die Ertragsfähigkeit eines Bodens beurtheilen zu können, nicht genüge, die Elementarbestandtheile desselben zu kennen, sondern dass man auch wissen müsse, in welchen Verbindungen diese Bestandtheile vorhanden seien, um danach auf ihre Assimilirbarkeit schliessen zu können. Dieses Ziel suchen Sprengel und Otto durch successive Behandlung der Bodenprobe mit Wasser, verdünnter Säure, concentrirter Schwefelsäure und mit kohlensauren Alkalien in der Glühhitze zu erreichen. Die in Wasser löslichen Verbindungen des Bodens werden als die zur Zeit disponible Pflanzennahrung angesehen, die dann noch in verdünnten Säuren löslichen als nachhaltige Beförderungsmittel der Vegetation, welche erst durch Einwirkung von Kohlensäure und Humussäuren zum Uebergange in die Pflanzen geschickt gemacht werden können, der Rest als augenblicklich bedeutungslos, aber fähig, durch den Verwitterungsprocess in späterer Zeit zur Wirkung zu gelangen. Wie man sieht, beruht dieses Verfahren auf der Voraussetzung, dass die Pflanze ihre Nahrung in Lösung zugeführt erhalte, und kann demnach jetzt, nachdem die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung durch das Studium der Absorptionserscheinungen erkannt ist, abgesehen von anderen später zu erörternden Verhältnissen, nicht seine volle Bedeutung beanspruchen. Da indess eine bessere Methode der Bodenanalyse seitdem nicht bekannt geworden ist, so soll im Nachstehenden die von Sprengel und Otto eingeführte mit den von Fresenius hinzugebrachten Modificationen beschrieben und der von einzelnen Analytikern gefolgten Aenderungen am geeigneten Orte gedacht werden.

Der Chemiker, welcher eine Bodenanalyse vorzunehmen gedenkt, hat sich vor allen zu erinnern, dass seine Untersuchung nur dann einen reellen Werth beanspruchen kann, wenn die benutzte Bodenprobe die mittlere Beschaffenheit des Feldes repräsentirt, von dem sie genommen wurde, zumal da sich bei verschiedenen Gelegenheiten [1]) gezeigt hat, dass es eine ausserordentlich schwierige Aufgabe ist, sich eine solche Probe zu verschaffen. Man hebt an verschiedenen Stellen des Feldes die Erde bis zu einer bestimmten Tiefe mit dem Spaten oder Erdbohrer aus, lässt diese Proben an der Luft abtrocknen und mischt sie möglichst durcheinander. Steine und grober Sand, die fast jeder Boden enthält, müssen entfernt werden, da ohne dies eine gleichförmige Mischung nicht erreicht werden kann. Die lufttrockene, nicht zerriebene, aber möglichst gleichförmig gemischte Erde dient nun zur Analyse. Ein Theil derselben wird im Wasserbade getrocknet, bis das Gewicht unverändert bleibt, der Verlust ergiebt die Menge des hygroskopischen Wassers. Ein anderer Theil der Erde muss während der Dauer der Analyse im verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden, so dass er weder Wasser verlieren noch anziehen kann; von demselben werden zu den Bestimmungen a., b. u. s. w. besondere Mengen angewandt.

a. Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile.

Das Ausziehen der Erde mit Wasser kann in verschiedener Weise vorgenommen werden, wobei jedoch stets als Regel dient, dass grössere

---

rend. T. XLVI, p. 1126; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 276. — [1]) Vergl. Liebig u. Kopp Jahresber. 1849, S. 667.

Quantitäten der Erde, etwa 1000 bis 2000 Grm., dazu anzuwenden sind. Man erhitzt entweder die Probe längere Zeit mit Wasser bis nahe zum Sieden, filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser möglichst vollständig aus, verdunstet die ganze Flüssigkeit bis ungefähr zum Volumen des zuerst aufgegossenen Wassers, filtrirt, falls sich etwas ausgeschieden hat, und bestimmt das Volumen des Filtrats, von dem man dann bekannte Mengen zur weiteren Untersuchung verwendet (Wöhler). Oder man verfährt, nach Fr. Schulze, folgendermaassen, wobei man einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche bedarf, die auch unten an der Seitenwand noch einen Tubulus hat. In den mittleren Hals passt luftdicht ein weiter, oben offener, unten verjüngter, etwa 1000 Grm. Erde fassender Glascylinder. In den verjüngten unteren Theil bringt man zu unterst einen lockeren Pfropfen von Badeschwamm, auf diesen gesiebten reinen Kies, über diesen ausgewaschenen feinen Sand, so dass durch denselben noch ein kleiner Theil des weiteren Röhrentheils erfüllt ist, endlich die auszuziehende Erde. In einen der beiden anderen Tubuli wird ein mit einer Handluftpumpe in Verbindung stehendes Rohr eingepasst, die beiden anderen sind verschlossen. Man befeuchtet die Erde mit Wasser, giesst von Zeit zu Zeit davon nach, lässt so 24 Stunden stehen, verdünnt alsdann die Luft in der Flasche und veranlasst so ein rascheres Ablaufen des aufgegossenen und mit den löslichen Theilen der Erde beladenen Wassers. Ist die Flasche fast angefüllt, so öffnet man den dritten Tubulus oben und entleert sie durch den unteren, oder falls dieser fehlt, mittelst eines Hebers. Der so erhaltene Wasserauszug ist vollkommen klar; das Ausziehen kann, wenn der Sand richtig angeordnet war, beliebig lange fortgesetzt werden. Wenn aus der Erde nichts oder nur noch Gyps ausgezogen wird, misst oder wägt man den erhaltenen Wasserauszug, nöthigenfalls nach dem Einengen auf ein kleineres Volumen, und verwendet abgewogene oder abgemessene Theile zur weiteren Untersuchung [1]). Die Gesammtmenge der in Wasser löslichen Bestandtheile erfährt man durch Verdunsten zur Trockne und Wägen des bei 100° C. nicht mehr an Gewicht verlierenden Rückstandes. Man glüht den Rückstand alsdann längere Zeit bei Luftzutritt gelinde und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure wieder, indem man die Gewichtsabnahme als organische Substanzen, Salpetersäure und Ammoniak in Rechnung bringt, sofern die qualitative Analyse die Anwesenheit dieser Substanzen nachgewiesen hat. Man übergiesst den Rückstand mit Salzsäure, verdunstet zur Trockne, zieht mit salzsäurehaltigem Wasser aus und filtrirt die Kieselsäure ab. Sollte sie Thon eingemengt enthalten, wie dies der Fall sein kann, wenn die Lösung trübe war, so bleibt derselbe beim Kochen der Kieselsäure mit kohlensaurem Natron, wenn gleich nicht ganz vollständig, zurück und kann gewogen und in Abzug gebracht werden. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorwasser, dann mit Ammoniak, wodurch Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Phosphorsäure, bei Anwesenheit grösserer Mengen von Phosphorsäure auch ein Theil des Kalks und der Bittererde, gefällt werden. Man filtrirt den

[1]) Bolley bestimmt nur die beim einmaligen Uebergiessen mit Wasser in Lösung gehenden Bestandtheile der Erde. Er lässt 8 Pfd. Erde, mit 16 Pfd. Wasser übergossen, mehrere Tage stehen, und zieht nach dem Absetzen 8 Pfd. mit dem Heber ab, die dann das aus 4 Pfd. Erde Gelöste enthalten (Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen 1853, S. 133).

Niederschlag ab, wägt ihn entweder als Ganzes oder trennt, falls seine Menge es zulässt, die in ihm enthaltenen Körper nach den bei der Analyse der Asche organischer Körper (2. Aufl. Bd. II, S. 353) angegebenen Methoden. Beträgt seine Menge wenig, so versucht man wenigstens die Phosphorsäure zu bestimmen Bd. VI, S. 445). Das Filtrat wird zur Ausscheidung des Kalks mit oxalsaurem Ammoniak versetzt. Ist dieser vorhanden, so kann die Lösung keine Phosphorsäure mehr enthalten, und wird dann nach dem Abfiltriren des oxalsauren Kalks zur Trennung von Magnesia, Kali und Natron verdunstet, zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht und nach Bd. V, S. 27 weiter behandelt. Oder man fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und bestimmt die Alkalien in einem anderen Theile des zur Trockne verdunsteten und geglühten wässerigen Auszuges nach Aufl. 2, Bd. 1, S. 354. Sollten aus der von der Kieselsäure befreiten Lösung durch Ammoniak die alkalischen Erden vollständig in Verbindung mit Phosphorsäure gefällt sein, so könnte das Filtrat noch phosphorsaure Alkalien enthalten und wäre dann nach Bd. VI, S. 431 weiter zu behandeln. In besonderen Mengen des wässerigen Auszuges bestimmt man Schwefelsäure durch Chlorbarium, nachdem man die Lösung mit Salzsäure, Chlor durch Silberlösung, nachdem man die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht hat. Ist auch Kohlensäure zugegen, so wird ihre Menge in einem auf ein kleines Volumen verdampften besonderen Antheil des Auszuges im Kohlensäureapparat bestimmt, entweder gemeinschaftlich in dem ausgeschiedenen Niederschlage und in der Lösung oder in beiden Theilen getrennt.

b. Bestimmung der in verdünnter Salzsäure löslichen Substanzen.

Man wägt von dem mit Wasser ausgelaugten, getrockneten und wieder gleichförmig gemischten Rückstande 50 bis 100 Grm. ab, vermischt sie in einem Kolben mit Wasser zum dünnen Brei, erwärmt und tropft allmälig Salzsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, erwärmt noch einige Zeit lang unter häufiger Bewegung, filtrirt dann und wäscht den unlöslichen Rückstand vollständig aus. Man verdunstet die Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne, filtrirt die Kieselsäure ab und wägt sie, theilt das Filtrat in mehrere Theile, die man misst oder wägt und zur Bestimmung von Schwefelsäure (1), von Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kalk und Magnesia (2) und von den Alkalien (3) verwendet. Eine besondere Portion mit Wasser ausgelaugter Erde dient zur Bestimmung der Kohlensäure im Kohlensäureapparate, eine andere Portion der ursprünglichen Erde zur Bestimmung des Eisenoxyduls, falls dieses neben Eisenoxyd vorhanden ist, wobei Fresenius die Marguerite'sche Methode (2. Aufl. Bd. I, S. 914) anwendet, die indess bei Gegenwart organischer Körper nicht zulässig ist. Im letzteren Falle kann man, nach Wolff, die in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte Erde bei Ausschluss der Luft in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit Salzsäure digeriren, die freie Säure grösstentheils mit kohlensaurem Natron abstumpfen und nun geschlämmten kohlensauren Baryt im Ueberschuss hinzufügen, wodurch sämmtliches Eisenoxyd gefällt wird, während das Eisenoxydul in Lösung bleibt. Man zieht die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages mit einem Heber ab,

wäscht den Rückstand durch Decantiren aus, und bestimmt in der nöthigenfalls bei Luftabschluss filtrirten Lösung das Eisen wie gewöhnlich, nachdem man es vorher mit Chlorwasser oder Salpetersäure in Oxyd verwandelte.

Der von der Bereitung des Säureauszuges übrige Theil der Bodenprobe enthält in der Regel Thon, Sand und andere Mineralien. Erhitzt man eine kleinere Menge desselben, etwa 5 bis 10 Grm., mit dem mehrfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure bis zum Verdampfen der Säure und bis die meiste Säure abgeraucht ist, so wird namentlich der Thon zersetzt. Man lässt erkalten, digerirt den fast trockenen Rückstand mit verdünnter Salzsäure und bestimmt in der abfiltrirten Lösung die Basen wie in dem salzsauren, kieselsäurefreien Auszuge. Dem ungelösten Rückstande lässt sich die aus dem Thon pulverförmig ausgeschiedene Kieselsäure durch sehr oft wiederholtes Auskochen mit concentrirten Lösungen von kohlensaurem Natron, wiewohl sehr schwierig, entziehen; das Mikroskop entscheidet am besten darüber, ob dieses vollständig gelungen ist. Es bleibt nun noch ein Gemenge von Sand und anderen durch Vitriolöl nicht zersetzbaren Mineralien zurück, über dessen Natur die Betrachtung unter dem Mikroskop, dann die nach Bd. IV, S. 318 ausgeführte Analyse Aufschluss giebt.

c. Bestimmung der organischen Substanzen.

Die Gesammtmenge der im Boden enthaltenen organischen Substanzen, bestehend aus Pflanzenresten und deren Verwesungsproducten, den Huminkörpern, lässt sich annähernd aus der Gewichtsabnahme ermitteln, welche die getrocknete Erde beim gelinden, nicht bis zur Zersetzung der kohlensauren Salze gesteigerten Glühen erleidet. Indess ist dabei zu berücksichtigen, dass insbesondere thonhaltige Erden beim Glühen auch Wasser abgeben, dass ferner Ammoniak und Salpetersäure in dem Gewichtsverlust einbegriffen sind. Man bestimmt daher den Kohlenstoffgehalt der Erde genauer durch die organische Elementaranalyse, indem man von der erhaltenen Kohlensäure die in Form kohlensaurer Salze vorhandene abzieht, oder indem man die Erde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und vollständiges Auswaschen von allen kohlensauren Salzen befreit (wobei, nach Fresenius, meist nur unerhebliche Mengen organischer Substanz in Lösung gehen), dann trocknet und mit Kupferoxyd verbrennt. Auch kann man, nach Wolff, den Kohlenstoff in der Weise bestimmen, dass man 5 Grm. Erde mit 10 CC. Wasser und 15 CC. Vitriolöl übergiesst, die ausgetriebene Kohlensäure fortgehen lässt, 5 Grm. saures chromsaures Kali zufügt und die nun beim Erhitzen sich bildende Kohlensäure in geeigneter Weise auffängt und wägt.

Digerirt man die Erde bei 80° bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so geht ein Theil der organischen Substanz in Lösung und kann aus dem Filtrate durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in Gestalt brauner Flocken, wiewohl nicht vollständig, geschieden werden. Manche Chemiker bestimmen die Menge der so erhaltenen Flocken als Humussäuren (Ulmin-, Geïn-, Huminsäure); wird dieses beabsichtigt, so sammelt man sie auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, bis das Waschwasser sich zu färben beginnt, trocknet und wägt sie. Alsdann verbrennt man sie, zieht die Asche vom zuerst erhaltenen Gewichte ab und bringt den

Rest als Humussäure in Rechnung. — Wird eine andere Probe der Erde mit Kalilauge gekocht, so zieht diese die Humussäuren ebenfalls aus, aber wirkt zugleich auf einen anderen im kohlensauren Natron unlöslichen Theil der organischen Substanz, ihn gleichfalls in Humussäure verwandelnd. Durch Bestimmung der Gesammtmenge der in der kalischen Lösung enthaltenen Humussäuren, wie oben, und Abzug der fertig vorhandenen, erhält man das Gewicht der beim Kochen mit Kalilauge gebildeten, welche man als Humuskohle (Ulmin oder Humin) in Rechnung zu bringen pflegt. — Aus Bodenarten, welche Fette, Wachs und Harz enthalten, wie manche Heide- und Brucherden, lassen sich diese Bestandtheile nach dem Trocknen der Erde durch kochenden starken Weingeist ausziehen.

d. Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Der Boden kann Stickstoff in Form von Ammoniak, von Salpetersäure und in organischen Verbindungen enthalten, wie früher erörtert (S. 239). Die Bestimmung der Gesammtmenge des in diesen drei Formen vorhandenen Stickstoffs geschieht wohl am besten nach der Aufl. 2, Bd. I, S. 875 und S. 877 beschriebenen Dumas'schen Methode. Fast allgemein haben sich die Chemiker der Will-Varrentrapp'schen Methode zur Stickstoffbestimmung bedient, ohne dass jemals Belege dafür geliefert wären, dass dabei auch der als Salpetersäure vorhandene Stickstoff vollständig als Ammoniak erhalten wird, wie dieses z. B. H. Grouven [1]) behauptet.

Um die Salpetersäure zu bestimmen, erschöpft Wolff 500 Grm. Erde mit kaltem Wasser, verdunstet das Filtrat auf 30 CC., versetzt es mit etwas Kalilauge und kocht, so lange noch Ammoniak entweicht; in der rückständigen Lösung bestimmt er die Salpetersäure nach der Reduction mit Zink als Ammoniak.

Boussingault entfernt die organischen Substanzen, welche die Salpetersäure in Lösung begleiten, falls sie stickstoffhaltig sind (und dieser Fall dürfte bei Ackererden wohl in der Regel eintreten), mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, verdunstet das Filtrat auf ein kleines Volumen und destillirt es mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei die organische Substanz verbrannt wird, die Salpetersäure übergeht und im Destillat durch Sättigen mit Barytwasser, Abfiltriren des schwefelsauren und chromsauren Baryts, Eindampfen und Wägen als salpetersaurer Baryt bestimmt wird.

Da die salpetersauren Salze dem Boden durch Wasser vollständig entzogen werden können, so hat ihre Bestimmung im Ganzen keine Schwierigkeiten. Anders steht es mit der Bestimmung des Ammoniakgehalts der Erde. Es sind zwar von Wolff Methoden angegeben, nach denen er erstens die Gesammtmenge des fertig gebildeten Ammoniaks und ferner das weniger fest, namentlich an Humusstoffe, gebundene bestimmt. Er übergiesst für ersteren Zweck 30 Grm. Erde mit 200 CC. dreiprocentiger Natronlauge und destillirt im Kochsalzbade 150 CC. ab, welche annähernd alles Ammoniak enthalten sollen. Für den zweiten Fall bedient er sich der Schlösing'schen Methode der Ammoniakbestimmung [2]), oder übergiesst 50 Grm. Erde mit 500 CC. zweiprocentiger Schwefelsäure, digerirt 24 Stunden, filtrirt, wäschst aus, verdunstet

[1]) Zeitschr. f. deutsche Landw. 1856, Bd. VII, S. 305. — [2]) Fresenius, Anl. zur quantitativen Analyse 4. Aufl. S. 179.

auf 200 CC., übersättigt mit Natronlauge und destillirt die Hälfte ab. — Die Unzulässigkeit dieser Methoden ist von W. Mayer zur Evidenz dargethan. Um die Methode zu prüfen behandelte Mayer verschiedene Bodenarten, deren Stickstoffgehalt durch die Analyse mit Natron-Kalk bekannt war, mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, entweder indem er wässeriges zweiprocentiges Ammoniak durch den Boden filtrirte, oder indem er den Boden mit feuchtem Ammoniakgas sich sättigen liess. In beiden Fällen liess er 14 Tage an der Luft liegen und bestimmte den Stickstoffgehalt dann wieder auf dieselbe Weise mit Natron-Kalk. Die Menge Stickstoff, welche der Boden jetzt mehr als früher enthielt, musste nothwendig als Ammoniak darin enthalten sein. Im ursprünglichen Zustande mit 5- bis 6procentiger Natronlauge eine bestimmte Zeit unter Ersatz des Verdunsteten im Wasserbade erhitzt, hatte der Boden eine gewisse Menge Ammoniak abgegeben. Erhitzte man in gleicher Weise dieselbe Bodenart, die mit Ammoniak behandelt war, so hätte eine Menge von Ammoniak erhalten werden müssen, die gleich war der Summe des hinzugeführten und des aus dem ursprünglichen Boden durch Destillation mit Natronlauge erhaltenen Ammoniaks. Statt dessen wurde aber stets beträchlich weniger Ammoniak erhalten, selbst wenn man die Destillation mit Natronlauge 30 Stunden fortsetzte. Von 100 Thln. Ammoniak, die dem Boden hinzugeführt waren, konnten in fünf Versuchen nur 83,3; 75,1; 99,7; 96,1; 81,9 Thle. wieder erhalten werden, noch weniger nach der Schlössing'schen Methode, welche in zwei Versuchen 67,8 und 75,9 Procente des hinzugesetzten Ammoniaks gab. Es mangelt uns daher jetzt jedes Mittel, anzugeben, ein wie grosser Theil des Stickstoffs als Ammoniak im Boden enthalten ist [1]).

Die Ausführung einer Bodenanalyse in der beschriebenen Weise wird eine höchst zeitraubende Arbeit bleiben, deren Nutzen noch obenein bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse vom Pflanzenleben ein zweifelhafter ist. Man hat sich daher sehr häufig, insbesondere wo die Beantwortung bestimmter Fragen beabsichtigt wurde, begnügt, Bauschanalysen des Bodens anzustellen, oder wenigstens die Darstellung und Untersuchung des wässerigen Auszuges unterlassen und nur die des Säureauszuges vorgenommen, ohne die unlöslichen Silicate weiter zu berücksichtigen. Schon früher hat Liebig darauf hingewiesen, dass es unzweckmässig sei, wässerige Auszüge von Ackererden im Laboratorium im Kleinen darzustellen, und Fraas erinnert neuerdings daran, dass man unmöglich durch die Analyse eines Wasserauszuges, der mit destillirtem Wasser und nicht mit Meteorwasser, unter Reiben, bei Abwesenheit aller die Verwitterung im Laufe des Jahres befördernden Bedingungen erhalten ist, erfahren könne, was in der nächsten Vegetationsperiode löslich und als Pflanzennahrung disponibel wird. Um

---

[1]) Nach Versuchen, welche ich im Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover habe anstellen lassen, verlieren die Ackererden ihren Ammoniakgehalt vollständig durch Erhitzen mit pulverförmigem Kalkhydrat (nicht mit gebranntem Kalk) auf 120° bis 130° C. Zur Bestimmung des Ammoniaks ermittelt man daher zuerst den Gesammtstickstoffgehalt einer Ackererde, erhitzt sie darauf mit etwa 2 Volumen Kalkhydrat gemengt im Luftbade 12 bis 18 Stunden auf die angegebene Temperatur, befeuchtet den Rückstand mit wenig Wasser, und erhitzt wieder einige Stunden. Die Ackererde enthält jetzt nur noch den in organischer Verbindung (oder als salpetersaures Salz) in ihr vorhandenen Stickstoff, dessen Menge man bestimmt, wo dann die Differenz zwischen beiden Bestimmungen den Gehalt der Erde an Ammoniak ergiebt (Kraut).

nun darüber Aufschluss zu erhalten, sammelt Fraas in eigenen Gefässen (Lysimetern) das den Boden bis zu einer bestimmten Tiefe durchsickernde Meteorwasser. Das Lysimeter ist ein 18 Zoll tiefes glasirtes oder aus Zinkblech angefertigtes Gefäss, das genau einen Quadratfuss Oberfläche im Lichten erhält, 6 Zoll unter dem oberen Rande einen durchlöcherten Doppelboden und an der Seite eine zum Austritte der Luft bestimmte aufwärts gerichtete Röhre hat, die zugleich zum Ausgiessen des Wassers dient. Es wird bis zum Doppelboden mit der zu untersuchenden Erde an Ort und Stelle gefüllt und in den Boden eingegraben. Alle Meteorwasser, die auf diesen Quadratfuss Oberfläche fallen, verdunsten entweder, oder sickern durch und sammeln sich am Boden des Gefässes, von wo sie alle Vierteljahr, oder je nach der Regenmenge in angemessenen Zwischenräumen gesammelt werden. Die Analysen, welche Zöller mit den so erhaltenen Lösungen ausführte sind bereits oben (S. 238) angeführt. *H. Kt.*

Bodenarten s. Boden.

Bodenit wurde von Breithaupt [1]) ein bei Boden unweit Marienberg im sächsischen Erzgebirge vorkommendes dem Allanit ähnliches Mineral genannt, über welches Kersten [2]) und Th. Kerndt [3]) weitere Mittheilungen machten. Das vorherrschend prismatisch krystallisirende braune Mineral, dessen specifisches Gewicht = 3,0 bis 3,5 gefunden wurde, analysirte Kerndt und fand darin die Bestandtheile des Allanit in etwas abweichenden Verhältnissen. *K.*

Bodentalg heisst der in Scheiben oder Böden in den Handel kommende russische Talg, im Gegensatz zu dem Fasstalg.

Börnstein, syn. für Bernstein (s. Bd. II, 1. S. 972).

Bogbutter und Bogbuttersäure. Von Luck [4]), später von Brazier [5]) untersucht. Die sogenannte Bogbutter ist eine sehr leichte Substanz von eigenthümlichem Geruch, welche sich in den Torfmooren Irlands findet, und über deren Ursprung nichts bekannt ist. Sie schmilzt bei 45° C. (Brazier), ist sehr löslich in Weingeist, die Lösung reagirt sauer; beim Erkalten scheidet sich das Fett als ein Haufwerk feiner Nadeln ab. Die wiederholt umkrystallisirte Substanz ist stickstofffrei, schmilzt bei 51° C. (Luck) und bei 52° bis 53° C. (Brazier), und enthält 73,8 Proc. Kohlenstoff auf 12,4 Wasserstoff und 11,8 Sauerstoff. — Die Bogbutter giebt beim Erhitzen für sich einen schwachen Acroleingeruch, sie enthält darnach ein Glycerid.

Beim Verseifen der Bogbutter mit Kali bildet sich ein trüber Seifenleim, der sich durch Kochsalz aussalzen lässt, wie die gewöhnlichen Seifen. Durch Zusatz von Weinsäure wird die Bogbuttersäure oder Bogsäure abgeschieden. Um sie zu reinigen, wird aus dem Kalisalz Bleisalz dargestellt, dieses nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen, der einen Kohlenwasserstoff und eine Spur von Bleisalz löst. Durch Zersetzen des gereinigten Bleisalzes wird nun die reine

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 273. — [2]) Ebend. Bd. LXIII, S. 135. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 219. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 125. — [5]) Chem. Gaz. 1852, p. 375; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 520.

Fettsäure erhalten, welche bei 54° C. schmilzt und bei 51° C. erstarrt, ohne dabei krystallinische Textur anzunehmen (Luck); Brazier erhielt eine aus der alkoholischen Lösung in körnigen, aus der ätherischen Lösung in weissen, seideglänzenden Krystallen sich abscheidende Fettsäure. Luck hatte für die Fettsäure die Formel $HO.C_{33}H_{32}O_3$ aufgestellt, die an und für sich schon unwahrscheinlich ist, da die bekannten fetten Säuren alle wenigstens eine gerade Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Brazier fand nun für die Säure die Formel $HO.C_{32}H_{31}O_3$, er nennt sie Butyrolimnosäure (*Butyrolimnodic acid*). Diese Säure hat also die gleiche Zusammensetzung wie die Palmitinsäure, sie unterscheidet sich von dieser nur durch den höheren Schmelzpunkt derselben (60° C.). Auch die unter sich mehr übereinstimmenden Zahlen, welche Luck bei der Analyse des gereinigten Bleisalzes, der daraus abgeschiedenen Säure, des Baryt- und des Silbersalzes erhielt, passen fast gleich gut für die Formeln $C_{32}H_{31}O_3$ und $C_{33}H_{32}O_3$. Die von Stenhouse bei der Analyse von palmitinsaurem Silberoxyd erhaltenen Resultate stimmen genau genug mit der schon von Luck bei der Analyse von bogsaurem Silberoxyd erhaltenen überein, und an der gleichen Zusammensetzung wenigstens beider Säuren ist nicht zu zweifeln, aber auch ihre Identität ist wahrscheinlich. *Fe.*

Bogheadkohle, Torbanehillkohle, *Boghead-Parrot-Boghead-Cannelcoal.* Ein der Steinkohle ähnliches Zersetzungsproduct organischer Substanzen, welches von einzelnen Chemikern und Geologen für eine aschenreiche Steinkohle, von anderen für einen bituminösen Schiefer erklärt worden ist.

Diese Kohle findet sich zu Torbanehill bei Bathgate (Linglithgowshire, Schottland) in einem Flötz von 16 bis 21 Zoll Mächtigkeit; sie ist in den oberen Schichten braun mit gelblichbraunem Strich, in den unteren Schichten schwarz. Das Mineral färbt an den Fingern nicht ab, haftet an der Zunge und zeigt beim Anhauchen den Thongeruch, es ist hart, leicht spaltbar parallel den Lagerungsschichten, schwierig in anderer Richtung; das specifische Gewicht wechselt von 1,15 bis 1,26. Die Elementaranalyse gab in 100 Thln. bei 100° C. getrockneter Kohle:

	Penny.	Russel.	Mittel.	Aschenfrei.
Kohlenstoff	63,9	65,3	64,6	80,8
Wasserstoff	8,8	9,1	9,0	11,3
Stickstoff	0,9	0,7	0,8	1,0
Schwefel	0,3	0,1	0,2	0,3
Sauerstoff	4,7	5,5	5,1	6,4
Asche	21,2	18,7	20,0	—

Der Gehalt an Asche ist von Geuther zu 26 Proc., von Trail in drei Sorten zu 15,9 bis 21,4 und 27,5 Proc. gefunden.

Die Asche ist wesentlich kieselsaure Thonerde mit Spuren von Magnesia, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure; sie enthält in 100 Theilen:

	Herapath.	Erdmann.	Geuther.
Kieselsäure	56,0	57,2	48,5
Thonerde	43,5	35,3	39,1
Eisenoxyd	0,3	7,8	12,4
Kali u. Natron	0,7	—	—

Nach Herapath lösen Säuren aus der Asche einen grossen Theil der Thonerde (gegen 30 Proc.) auf.

Im natürlichen Zustande enthält die Kohle nur 0,45 Proc. Wasser.

Die mikroskopische Untersuchung der Bogheadkohle hat unzweifelhaft ergeben, dass sie wie die Steinkohle von Pflanzen stammt, indem die organische Structur der Pflanzenzellen und Gefässe nachgewiesen wurde; Göppert hat ferner in dieser Kohle die *Stigmaria ficoides Brongn.*, welche der Steinkohlenformation angehört, beobachtet.

Die Bogheadkohle ist sehr wasserstoffreich, sie giebt beim Erhitzen in verschlossenen Tiegeln ohne weich zu werden oder ihre Form zu verändern nur etwa 30 Thle. Koaks und gegen 70 Proc. flüchtige Bestandtheile; die ersteren bestehen zu etwa $^2/_3$ aus Asche und $^1/_3$ aus Kohle, und haben deshalb als Brennmaterial keinen Werth. Unter den flüchtigen Producten findet sich bei nicht zu starkem Erhitzen Paraffin, welches von Young fabrikmässig daraus gewonnen wird. Unter den flüssigen Producten der trockenen Destillation fand Hofmann auch Benzol. Die Bogheadkohle wird beim Erhitzen viel leichter zersetzt als gewöhnliche Steinkohle, und giebt eine grössere Menge Leuchtgas als diese, 700 bis 800 Cubikfuss pr. Centner; dieses Gas ist reicher an schweren Kohlenwasserstoffen und hat daher eine grössere Leuchtkraft als das gewöhnliche Steinkohlengas. Die Bogheadkohle eignet sich also vorzüglich zur Fabrication von Leuchtgas, und man benutzt sie daher auch selbst auf dem Continent vielfach zur Darstellung desselben, und zwar mengt man sie hierzu, um den Rückstand besser als Brennstoff benutzen zu können, meistens mit gewöhnlicher Steinkohle; wegen der leichteren Zersetzbarkeit der Kohle und der grösseren Lichtstärke des Gases eignet sich das Gas besonders für einzelne Etablissements, die keine sehr ausgedehnte Leitung haben.

Nach den angegebenen Eigenschaften ist die Frage [1]), ob die Bogheadkohle eine Steinkohle sei oder nicht, verschieden beantwortet; wegen ihrer organischen Structur, wegen der Lagerungsverhältnisse, weil sie beim Erhitzen Benzol giebt, ist sie von Manchen für eine wahre Steinkohle erklärt worden. Da sie aber 11 Proc. Wasserstoff

---

[1]) Diese Frage ist bei zwei bedeutenden Processen einer ausführlichen Discussion unterworfen worden, da es sich um grosse Summen handelte. Der Eigenthümer von Torbanehill hatte 1850 diese Besitzung auf 25 Jahre an Russell verpachtet zur Ausbeute der im Boden vorhandenen Steinkohlen, Eisenerze, Kalkstein und Thon, während er sich sonstige Mineralien zur eigenen Gewinnung vorbehielt. Als nun Russell die Bogheadkohle exploitirte, so wollte der Eigenthümer das als demselben nicht zuständig erklärt haben; die zur Expertise berufenen englischen Gelehrten waren sehr verschiedener Meinung; Flemming, Frankland, Graham, Hofmann, Penny, Stenhouse hielten das Mineral unzweifelhaft für Kohle, Anderson, Ansted, Brande, Chapmann, Hugh Miller, Wilson waren nicht dieser Meinung, einige erklärten es für bituminösen Schiefer oder Thon. Die Jury entschied zu Gunsten Russell's.

Derselbe Streit entstand später in Frankfurt a. M., wo zwei Gesellschaften mit einander concurriren, deren eine das Monopol der Gasfabrication aus Steinkohle, die andere aus Harz und bituminösen Stoffen hat. Jede dieser Fabriken glaubte das Rohmaterial als ihr zuständig beanspruchen zu können; ausserdem war die Frage wegen des Zolles wichtig, weil Kohle zollpflichtig, bituminöse Substanzen aber zollfrei sind. Göppert*) erklärte das Material nach Strich und Aschengehalt für einen bituminösen Schiefer oder Kohlenschiefer.

*) v. Carnall's Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen etc. 1857, Bd. V, S. 1; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 212.

enthält, während in der gewöhnlichen Steinkohle der Gehalt 6 Proc. nicht übersteigt, und wegen ihres grossen Aschengehaltes (bei der Steinkohle selten über 10 Proc.) ist sie von anderen Seiten als ein bituminöser Thon oder bituminöser Schiefer bezeichnet worden. Göppert bezeichnet sie als einen bituminösen Schiefer oder Kohlenschiefer, weil sie einen braunen Strich giebt, und über 20 Proc. Asche enthält, während die eigentliche Kohle einen schwarzen Strich giebt, und der Aschengehalt selten über 5 bis 10 Proc. steigt. *Fe.*

Boheasäure[1]). Eine der Gallussäure vielleicht verwandte Säure, von Rochleder aus dem schwarzen Thee (*Thea Bohea*) dargestellt.

Die Formel des Boheasäurehydrats $= C_{14}H_{10}O_{12}$, sie verbindet sich, wie es scheint, mit den Basen gewöhnlich unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser, und ist daher $2 HO . C_{14}H_8O_{10}$; Rochleder giebt an, in einem Bleisalz habe die Säure noch weiter Wasser verloren, so dass sie hier $= C_{14}H_6O_8$ ist; eine weitere Untersuchung muss dies aufklären. Nach Rochleder wäre die rationelle Zusammensetzung der wasserfreien Boheasäure $= C_{12}H_6O_5 . C_2O_3$. Man kann die Boheasäure darnach als eine gepaarte Oxalsäure betrachten; sie enthält dann den gleichen Paarling ($C_{12}H_6O_5$) wie die Kaffeegerbsäure und die Viridinsäure, dessen stickstoffhaltiger Abkömmling ($C_{12}H_3N_2O_2$), wahrscheinlich entstanden durch die Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff, sich im Caffeïn wiederfindet (Rochleder).

Die Boheasäure bildet ihrer Zusammensetzung nach eine Gruppe mit Kaffeegerbsäure und Viridinsäure, sie enthält im Verhältniss zum Sauerstoff weniger Wasserstoff als diese Säure; umgekehrt enthält sie verhältnissmässig mehr Wasserstoff als die ähnlich zusammengesetzte gewöhnliche Gallussäure ($C_{14}H_2O_6$). Da die Theeblätter eine Gerbsäure enthalten, welche die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Gallusgerbsäure, so mag die Bildung der Boheasäure eine analoge wie die der Gallussäure sein.

Um die Boheasäure darzustellen, kocht man schwarzen Thee wiederholt mit Wasser aus, und fällt die siedend heisse Lösung mit neutralem essigsauren Blei, wodurch unreines gerbsaures Blei niederfällt. Man lässt das Filtrat noch 24 Stunden stehen, wobei ein geringer Niederschlag sich bildet, der abgeschieden wird; darauf versetzt man die sauer reagirende Flüssigkeit bis zur Neutralisation mit Ammoniak, wodurch ein flockiger gelber Niederschlag von boheasaurem Bleioxyd entsteht; dieses Salz wird in absolutem Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit muss im Vacuum über Aetzkali von Schwefelwasserstoff befreit und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft werden. Um die trockene amorphe Masse vollständig auszutrocknen, muss sie, sobald sie im Vacuum fest geworden ist, einige Zeit auf 100° C. erwärmt und dann wieder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ausgetrocknet werden; diese Operation muss einige Mal wiederholt werden. Man erhält von 1000 Theilen Thee kaum mehr als 1 Thl. Boheasäure.

Im gepulverten Zustande ist die Boheasäure blassgelb, der Gallusgerbsäure ähnlich, sie zieht an der Luft sehr begierig Wasser an, backt

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 202, u. Bd. LXXI, S. 10.

schon nach einigen Minuten zusammen, und zerfliesst selbst; sie löst sich in Wasser oder Alkohol in jedem Verhältniss; beim Erwärmen schmilzt sie zu einer rothen harzartigen Masse, die sich in Fäden ziehen lässt. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, es bildet sich eine flüchtige Flüssigkeit, welche den Geruch der Essigsäure zeigt, und in Berührung mit Eisenoxydsalzen schwarz wird.

Die Lösungen der Boheasäure färben sich an der Luft besonders beim Erwärmen schnell, sie lassen sich daher an der Luft nicht ohne Zersetzung abdampfen.

Die Boheasäure färbt die Eisenoxydsalze dunkel, ohne sie zu fällen. Aus der alkoholischen Lösung der Säure erhält man auf Zusatz von Wasser und Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction einen gelben Niederschlag von boheasaurem Baryt $= 2 BaO . C_{14} H_{10} O_{12}$.

Durch Fällen von reiner in Wasser gelöster Boheasäure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung ward ein eigelber Niederschlag erhalten von basischem Bleisalz $= 4 PbO . C_{14} H_8 O_{10}$.

Wird eine alkoholische Lösung von Boheasäure mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt, so fällt ein grauweisses Bleisalz nieder, welches bei 100° C. getrocknet $= 2 PbO . C_{14} H_{10} O_{12}$ ist.

Einmal erhielt Rochleder ein Bleisalz, dessen Zusammensetzung $2 PbO . C_{14} H_6 O_8$ war, er konnte dieses Salz aber nicht wieder darstellen. *Fe.*

Bohnen werden sowohl die Samen von *Phaseolus vulgaris* (Schminkbohnen, weisse Bohnen), wie die von *Vicia faba* (Feldbohnen, Saubohnen oder grosse Bohnen) genannt.

Die Schminkbohnen sind früher von Einhof und von Boussingault, dann von Krocker und Horsford untersucht, oder einzelne Bestandtheile darin bestimmt; neuere Untersuchungen haben Polson[1]) und Poggiale[2]) geliefert. Nachstehend sind die mittleren Resultate der früheren Analysen (I), die von Polson von alten irischen (II), so wie von ägyptischen Bohnen (III), und die Zahlen von Poggiale (IV) neben einander gestellt.

	I.	II.	III.	IV.
Legumin und andere stickstoffhaltende Bestandtheile	25,0	24,7	24,6	22,8
Zucker	0,3	4,6 (Zucker + Gummi)	6,5 (Zucker + Gummi)	45,4 (Zucker + Gummi + Stärkmehl)
Gummi	4,0			
Stärkmehl	38,0	36,4	31,5	
Holzfaser und Pektinkörper	12,0	17,6 *)	18,8	6,2 **)
Fett	3,0	2,4	2,8	2,7
Aschenbestandtheile	3,7	1,8	1,8	3,6
Wasser	14,0	12,8	10,8	19,3.

*) Cellulose und Hülsen. — **) Cellulose.

Ward und Eggar[3]) erhielten von mehreren Varietäten frischer Bohnen auf verschiedenem Boden gewachsen 2,4 bis 3,6 Proc. Stickstoff neben 1,2 bis 1,7 Proc. Fett, und 11,0 bis 17,0 Proc. Wasser. Way und Ogston[4]) erhielten von denselben Bohnenvarietäten (Hel-

---

[1]) Chem. Gaz. 1855, p. 211; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 320.
[2]) Journ. de pharm. [3.] T. XXX, p. 180; Chem. Centralbl. 1856, S. 753.
[3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 708. — [4]) Ebend. S. 672, Tab. I.

goland- und Mazaganbohnen) auf verschiedenem Boden gezogen in 100 Thln. frischer Körner 8,1 bis 17,0 Proc. Wasser, und in 1000 Thln. getrockneter Samen bei fünf Sorten 2,5 bis 2,9, bei einer sechsten Sorte aber 4,6 Thle. Schwefel.

Mayer [1]) erhielt in 100 Thln. lufttrockener Mazaganbohnen bei 11,8 und 12,5 Wasser, 1,13 und 1,28 Phosphorsäure neben 4,25 und 4,43 Stickstoff. In Zwergbohnen und Zierstangenbohnen erhielt er 10,1 und 9,4 Wasser; 1,06 und 0,95 Phosphorsäure auf 3,32 und 3,17 Stickstoff.

Der in den Bohnen vorkommende Zucker wird gewöhnlich als Traubenzucker bezeichnet; Vohl [2]) fand, dass in den unreifen Früchten eine andere Zuckerart sei, er hielt sie zuerst für eigenthümlich und nannte sie Phaseomannit, da sie sich in ihren Eigenschaften dem Mannit ähnlich verhält, nach späteren Untersuchungen soll sie mit dem von Scheerer aus dem Muskelfleisch dargestellten Inosit identisch sein.

Die Aschen der Schminkbohnen sind von sehr verschiedenen Gegenden untersucht, aus Worms von Levi (I), aus dem Elsass von Boussingault (II), aus Kurhessen von Thon (III); Way und Ogston haben die Asche von Helgolandbohnen (IV) wie von Mazaganbohnen (V) untersucht, und zwar die Asche der Saatbohnen a, und die der auf Thonboden b wie auf Sandboden c daraus gezogenen Samen; sie erhielten aus den lufttrockenen Körnern 2,5 bis 2,8 Proc., aus den getrockneten 2,9 bis 3,4 Proc. Asche. Richardson hat die Asche von sogenannten *Kidney-beans* analysirt (VI). Die Bestandtheile der Asche sind:

	I.	II.	III.	IVa.	IVb.	IVc.	Va.	Vb.	Vc.	VI.
Kali	38,9	51,0	22,1	36,7	43,4	45,7	42,9	43,5	40,7	36,8
Natron	11,3	—	21,4	0,1	1,3	—	1,6	2,4	—	18,4
Kalk	5,9	6,0	5,5	12,1	5,8	13,3	7,7	4,8	8,2	7,7
Magnesia	9,0	11,9	7,5	6,0	5,7	6,5	7,7	5,6	7,7	6,3
Eisenoxyd	0,1	—	0,3	0,6	0,1	0,6	0,3	0,1	0,3	2,8
Schwefelsäure	2,5	1,3	2,3	4,3	3,1	3,1	5,1	6,2	5,3	4,0
Kieselsäure	0,4	1,0	1,5	1,5	0,4	0,4	2,2	0,7	0,04	4,1
Kohlensäure	—	3,3	—	1,6	3,4	0,8	2,6	2,8	0,3	—
Phosphorsäure	31,3	28,4	35,9	33,7	36,7	26,9	29,9	30,6	33,3	17,0
Chlorkalium	—	0,2	—	—	—	0,9	—	—	1,2	—
Chlornatrium	0,5	—	3,4	3,2	—	1,8	—	3,2	3,2	2,8

Nach Poggiale betragen die Schalen 7,5 Proc. vom Gewicht der ganzen Schoten, enthalten nur wenig Stärkmehl, 6,5 stickstoffhaltende Substanzen und 5,8 Proc. Asche.

Nach Herapath enthielt die junge Pflanze von *Phaseolus multiflorus* 94,1 Wasser; lufttrocken gab sie 0,631, bei 100° C. getrocknet = 10,7 Proc. Asche; diese enthielt:

an in Wasser löslichen Verbindungen: Kohlensäure 14,1; Schwefelsäure 3,4; Phosphorsäure 1,5; Kali 36,1; Chlornatrium 4,9;

an in Wasser unlöslichen Verbindungen: kohlensauren Kalk 22,2; kohlensaure Magnesia 3,8; phosphorsauren Kalk 11,9; Kieselsäure 2,1.

Bei der Bestimmung der Asche von Bohnenstroh erhielten Way und Ogston, indem sie das Stroh von Helgoland- (I) und von Mazagan-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 144. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 125.

bohnen (II), und zwar solches von Thonboden a und von Sandboden b untersuchten, nachstehende Resultate:

100 Stroh gab	I a.	I b.	II a.	II b.
an Asche, wenn lufttrocken	5,2	4,6	6,5	6,0
wenn bei 100° C. getrocknet	5,8	5,0	7,2	6,7
Die Asche enthielt:				
Kali	18,7	25,6	19,6	21,1
Natron	13,9	4,1	—	0,2
Kalk	18,9	22,4	18,3	25,6
Magnesia	3,1	4,7	4,9	6,9
Eisenoxyd	0,7	0,5	0,4	2,0
Schwefelsäure	1,4	5,4	3,9	2,1
Kieselsäure	2,2	4,4	1,5	7,3
Kohlensäure	24,4	22,6	25,7	18,1
Phosphorsäure	6,5	3,3	11,1	8,4
Chlorkalium	—	—	3,6	—
Chlornatrium	10,0	6,9	11,0	8,3

Die gemeine Feldbohne oder grosse Bohne (Saubohne) enthält 10,0 bis 15,6 Proc. Wasser, und giebt 2,6 bis 3,4 Proc. Asche. Die Bohne enthält nach den Bestimmungen von Braconnot, Horsford und Krocker (I), und nach einer Analyse von Poggiale (II) folgende Bestandtheile:

	I.	II.
Legumin und andere Stickstoffverbindungen	23,3	24,2
Zucker	2,0	—
Stärkmehl	36,0	44,2
Gummi	4,5	
Fett	2,0	1,4
Holzfaser	10,0	12,6
Pektinkörper	4,0	—
Asche	3,6	3,6
Wasser	14,8	14,0

Die Schalen betragen, nach Poggiale, 15 Proc. vom Gewicht der Schoten und enthalten weder Legumin noch Stärke.

Die Asche von Samen aus Holland (I) ist von Bichon, aus dem Elsass (II) von Boussingault, aus Giessen (III) von Büchner, und aus England (IV) von Way und Ogston untersucht.

Wir geben zugleich die Bestandtheile der Asche des Feldbohnenstrohes von Hertwig (V) und von Way und Ogston (VI) an.

	I.	II.	III.	IV.	V[1]).	VI.
Kali	20,8	46,3	33,9	51,7	15,3	32,8
Natron	17,8	—	13,0	0,5	13,3	2,8
Kalk	7,3	5,3	4,9	5,2	36,3	19,8
Magnesia	8,9	9,0	6,3	6,9	7,1	2,5
Eisenoxyd	1,0	—	0,7	Spur	2,0	0,6
Schwefelsäure	1,3	1,6	—	3,0	2,1	1,4
Kieselsäure	2,4	0,5	0,5	0,4	11,3	2,6
Kohlensäure	—	1,0	—	3,4	—	25,3
Phosphorsäure	38,0	35,7	40,5	28,7	12,1	0,5
Chlorkalium	—	1,5	—	—	—	—
Chlornatrium	2,4	—	—	—	0,4	11,5

Fe.

[1]) Die Asche enthält noch Kohlensäure, die in Abrechnung gebracht ist. Spren-

Bohnerz, Bohnenerz, kleine kuglige, zum Theil im Inneren schalig abgesonderte Körner (Eisennieren im Kleinen), welche durch ein vorherrschend thoniges Bindemittel zu grossen Massen vereint lagerartig besonders in der Juraformation vorkommen. Die Körner selbst sind ein thoniges Brauneisenerz (früher wurden sie zum Theil für kieselsaures Eisenoxydul gehalten) und das Bindemittel ein mit Quarzsand gemengter, oft eisenschüssiger Thon. *K.*

Bol, Bohl, Bolus, ein amorphes, im Bruche muschliges bis erdiges, braunes, zuweilen rothes oder gelbes, undurchsichtiges, mattes oder wenig schimmerndes, im Striche wachsglänzendes Mineral, welches derb und eingesprengt und als Ueberzug besonders in basaltischen Gebirgsarten vorkommt, etwa die Härte des Gypses und das specif. Gewicht = 1,6 bis 2,0 hat, sich fettig anfühlt, stark an der Zunge hängt und im Wasser, ohne zu erweichen, in kleine Stücke zerspringt. Vor dem Löthrohr brennt es sich hart und schmilzt zum Email oder ist unschmelzbar, durch Säuren ist es mehr oder weniger vollständig zersetzbar. Dieses Zersetzungsproduct Thonerde und Eisen enthaltender Silicate, welches Absätze aus Wasser bildet, von welchem es mechanisch fortgeführt wurde oder als Umwandlungsproduct vorkommt, enthält wesentlich Thonerde mit etwas Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser in etwas abweichenden Verhältnissen, nahezu der Formel $2(3\text{HO}.\text{R}_2\text{O}_3) + 3(\text{HO}.\text{SiO}_3)$ entsprechend, doch kann auch das Eisenoxyd zum Theil als beigemengter brauner Eisenocher darin enthalten sein. Andere Bestandtheile, wie geringe Mengen von Magnesia, Kalk oder Kali sind wie in anderen sogenannten Thonen die Folge von Beimengungen. *K.*

Boletsäure, *Acide bolètique* von Braconnot[1]), früher als Schwammsäure von L. Gmelin[2]) aufgeführt (während Berzelius die Pilzsäure als Schwammsäure bezeichnet). Bolley[3]) hält es nach den Eigenschaften, welche Braconnot für diese Schwammsäure aufführt, für wahrscheinlich, dass sie mit der Fumarsäure identisch ist. Eine genauere Untersuchung fehlt noch, und ist daher eine bestimmte Entscheidung hier jetzt noch nicht möglich. Die Zusammensetzung der Säure ist nicht bekannt.

Boletsäure nannte Braconnot eine nach ihm in verchiedenen Schwämmen sich findende Säure, so in *Boletus pseudoignarius*, *B. juglandis*, *B. laricis*, in den Morcheln, den Trüffeln, den essbaren Birkenschwämmen, in *Peziza auricula*, dem sogenannten *Fungus sambuci* u. a.

Man stellt diese Säure dar, indem man die frischen Schwämme auspresst oder die getrockneten auskocht, und den bis zur Syrupsdicke abgedampften Saft mit Alkohol (von 0,845 specif. Gewicht) behandelt; der in Alkohol unlösliche Rückstand wird damit gewaschen, dann in Wasser gelöst, und die Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt; das ausgewaschene Bleisalz wird in Wasser vertheilt und durch Schwe-

---

gel erhielt von 100 Thln. lufttrockenem Feldbohnenstroh 3,1; Way und Ogston 5,0 Proc. Asche.

[1]) Annal. de chim. T. LXXX, p. 272.

[2]) Diese Säure darf nicht verwechselt werden mit Braconnot's Acide fongique; in L. Gmelin's Handb. d. organ. Chem. Bd. II, S. 354 (4te Aufl. 1852) als Pilzsäure beschrieben, in Berzelius' Lehrbuch Bd. IV (5te Aufl. 1847) als Schwammsäure bezeichnet.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 44.

felwasserstoff zersetzt; durch Abdampfen der Lösung erhält man die Boletsäure krystallisirt; während Phosphorsäure und Schwammsäure in der Mutterlauge bleiben. Die Krystalle werden dann noch durch Auflösen in Alkohol gereinigt.

Die Boletsäure bildet prismatische farblose Krystalle von saurem Geschmack, dem Weinstein ähnlich; sie knirschen zwischen den Zähnen, verändern sich nicht an der Luft; sie lösen sich in 180 Thln. Wasser von 20° C. und schon in 45 Thln. Weingeist. Die Säure verflüchtigt sich bei höherer Temperatur zum grössten Theil unzersetzt, nur gegen Ende der Operation bilden sich empyreumatische Oele und Essigsäure.

Die Boletsäure neutralisirt die Basen und bildet zum Theil krystallisirbare Salze, sie löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Die boletsauren Salze von Kali und Ammoniak sind krystallisirbar und leicht löslich; das Ammoniaksalz lässt sich sublimiren, der boletsaure Baryt und der boletsaure Kalk krystallisiren leicht, sind aber in Wasser, der erstere selbst in Salpetersäure schwer löslich. Die Boletsäure oder ihre löslichen Salze fällen die Salze von Bleioxyd, Eisenoxyd und Silberoxyd, besonders das Eisenoxyd wird vollständig gefällt; das Kupferoxydsalz fällt durch doppelte Zersetzung in feinen seideglänzenden Nadeln nieder, es ist schwer löslich.

Diese in Wasser unlöslichen Salze sind in Mineralsäuren zum Theil auch in freier Boletsäure löslich. Das Thonerdesalz, das Manganoxydul- und das Eisenoxydulsalz der Boletsäure sind in Wasser löslich. Es wäre möglich, dass die Boletsäure sich deshalb zur quantitativen Scheidung des Eisenoxyds vom Eisen- oder vom Manganoxydul verwenden liesse. *Fe.*

Boletus. Es sind verschiedene Species dieser Pflanzengattung untersucht, so *B. bovinus* [1]), *B. igniarius* [2]), *B. juglandis* [3]), *B. laricis* [4]), *B. sulphureus* [5]), *B. viscidus* [5]). Die in diesen verschiedenen Pilzen gefundenen Bestandtheile sind im Wesentlichen die gleichen: Extractivstoff, Stickstoff haltende Bestandtheile, sogenanntes Fungin (s. d.), zum Theil Mannit (Schwammzucker), vielleicht auch gährungsfähiger Zucker, dann organische Säure (nach Braconnot Pilzsäure, Bd. VI, S. 507), vielleicht Aepfelsäure oder Fumarsäure (Bd. I, S. 173); die Asche enthält Kali, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure u. s. w.

Der *Boletus igniarius*, durch Gähren und starkes Schlagen weich gemacht, zuweilen auch noch mit Salpeter imprägnirt, dient als Feuerschwamm zum Anschlagen von Feuer mittelst Stahl und Stein. *Fe.*

Bologneser Flaschen. Dickwandige, rasch abgekühlte kleine Flaschen, die beim Reiben mit harten Körpern leicht zerspringen (s. Bd. III, S. 522).

Bologneser Leuchtstein, Bologneser Phosphor s. **Bononischer Leuchtstein.**

Bologneser Phosphor s. **Bononischer Leuchtstein.**

---

[1]) Crell's chem. Annal. 1785, S. 280. — [2]) Annal. de chim. T. LI, p. 75. — [3]) A. a. O. T. LXXXVII, p. 226. — [4]) A. a. O. T. LXXX, p. 272. — [5]) Trommsdorff's N. Journ. Bd. IX, 1, S. 240.

Bologneserspath, Bologneserstein, eine stänglige Varietät des Schwerspath, die sich am Monte paterno bei Bologna und auch bei Amberg findet (vergl. auch Bononischer Leuchtstein).

Bologneserstein s. Bologneserspath.

Boloretin[1]) (von βῶλος, Erdschollen, und ῥητίνη, Harz). Ein von Forchhammer untersuchter erdiger Körper von harzartiger Beschaffenheit.

Die Zusammensetzung des Boloretins ist wechselnd, doch enthält es immer die Elemente von Terpentinöl oder einem isomeren Körper plus den Elementen des Wassers; nach Forchhammer enthält es auf $C_{40}H_{32}$ 5 bis 6½ Aeq. Wasserstoff und eben so viel Sauerstoff.

Das Boloretin findet sich in fossilem Tannenholz aus dänischen Torfmooren, hauptsächlich in einer grauen erdigen Substanz, welche dort in hohlen fossilen Tannenstämmen vorkommt. Es ist aber auch im gewöhnlichen Torf selbst enthalten, in grösserer Menge besonders in einem mit hellleuchtender Flamme brennenden Torf von Jütland, der als Lyseklyn bezeichnet wird, und in dem sich reichliche Ueberreste von Fichtennadeln mit dem Mikroskop erkennen lassen. Ueberdies findet es sich auch in den frischen und in den abgefallenen Nadeln der Nadelhölzer, die frischen Fichtenschüsse enthalten nur wenig davon, seine Menge nimmt mit dem Alter der Nadeln zu und ist um Weihnachten am bedeutendsten. Ferner ist es in dem Retinasphalt der Wetterau und von Bowey sowie im Bernstein enthalten, und auch in Braunkohlen vom Westerwald.

Um das Boloretin darzustellen, kann man die graue erdige Substanz benutzen, welche sich in hohlen fossilen Tannenstämmen findet; man löst sie in kochendem Alkohol und setzt etwas essigsaures Blei hinzu, wodurch die fremden Substanzen gefällt werden; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Boloretin erdig ab, durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Alkohol und Versetzen mit wenig Salzsäure, um das vorhandene Blei abzuscheiden, wird es rein erhalten. Das Boloretin ist in Aether in der Kälte löslich, in Alkohol nur in der Siedhitze; es ist grau erdig, unkrystallinisch, schmilzt bei 75° bis 79° C.

Wenn man auch der Zusammensetzung nach das Boloretin als durch Verbindung von Wasser mit Terpentinöl entstanden ansehen kann, so gelingt es doch nicht, das Terpentinöl daraus zu regeneriren; mit wasserfreier Phosphorsäure wird es zersetzt, indem sich dabei empyreumatische Oele bilden.

Der Umstand, dass das Boloretin sich im Sommer und Herbst in den Nadeln anhäuft, dagegen im Frühjahr abnimmt, hat Forchhammer veranlasst, die Ansicht aufzustellen, dass es bei der Vegetation der Nadelhölzer wohl eine ähnliche Rolle spiele, wie das Stärkmehl in vielen anderen Pflanzen, dass das Boloretin die nicht flüchtige unlösliche Form des Terpentinöls sei, in welcher Form es sich ansammelt, um im Frühling unter Abgabe seines Wassers als Terpentinöl oder analoger Körper verwendet zu werden. *Fe.*

---

[1]) Verhandlungen der Versammlung der skandinav. Naturforscher 1840; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 44.

Boltonit wurde ein bei Bolton in Massachusetts in körnigem Kalk eingewachsenes Mineral genannt, welches Krystallkörner von graulichgrüner Farbe darstellt, die durch beginnende Umwandlung auch gelb wird. Es wurde von B. Sillimann[1]), später von J. L. Smith, C. v. Hauer und G. Brush[2]) untersucht und wesentlich als ein Magnesiasilicat mit etwas Eisenoxydul befunden. Nach Smith ergab sich die Formel $3RO.SiO_3$ und es wurde demnach identisch mit Olivin erklärt, nach v. Hauer ergab sich die etwas abweichende Formel $5RO.2SiO_3$. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar, in Stücken wird es von Salzsäure wenig angegriffen. Das specif. Gewicht ist = 3,2 bis 3,3. Krystallgestalten sind nicht zu beobachten, doch ist das Mineral spaltbar, in einer Richtung am deutlichsten, dabei schwach perlmutterartig glänzend und an den Kanten durchscheinend. Die neueste Untersuchung dieses Minerals durch G. J. Brush[3]) ergab, dass an unveränderten Krystallkörnern die Härte höher ist als die des Feldspaths, dass das dunkelaschgraue, in kleinen Stücken fast farblose Mineral, dessen unregelmässige, in einem dolomitischen Kalkstein eingewachsene Krystallkörner oft rechtwinklige Durchschnitte zeigen und in einer Richtung deutlich spaltbar sind, der Formel $3MgO.SiO_3$ entspricht, wobei nur sehr wenig Eisenoxydul neben der Magnesia enthalten ist. *K.*

Bononischer Leuchtstein, Bologneser Leuchtstein, Bologn. Phosphor, wurde das ursprünglich aus Bologneserspath durch Reduction erhaltene Schwefelbarium genannt, weil es durch Bestrahlung leuchtend wird, welche Eigenschaft ein Schuster Vincenz Cascariolos in Bologna 1630 zufällig entdeckte. Wie man später fand, kann jeder Baryt, der frei von Eisen und anderen schweren Metallen sein muss, so gut wie der bei Bologna sich findende verwendet werden. Man soll den Schwerspath, der zuerst in einem nicht metallenen Mörser gepulvert ist, mit Traganthschleim zu einem Teig machen, daraus flache Kuchen formen, und diese in einem Windofen zwischen Kohlen oder in einem gut bedeckten Tiegel eine Stunde lang stark glühen. Osann reducirt den schwefelsauren Baryt in Wasserstoffgas. Daguerre füllt das Pulver in einem fettfreien trockenen Markknochen, verkittet ihn, schliesst ihn in ein eisernes Rohr ein, bedeckt das Ganze mit feuerfestem Thon und setzt es wenigstens drei Stunden lang einer lebhaften Rothglühhitze aus. Der Knochen muss nach dem Erkalten weiss sein, er wird dann zerbrochen und der weissliche Leuchtstein herausgenommen. Durch ein- oder zweimal wiederholtes Ausglühen in einem frischen Knochen wird die Masse viel lebhafter leuchtend. Wesentlich ist aber, wie man den Leuchtstein auch darstelle, dass man die noch glühende Masse im Sonnenschein erkalten lasse; erkaltet die Masse im Dunkeln, so leuchtet sie nicht. *Ee.*

Bombit wurde von Bournon ein schwarzes Mineral von Bombay benannt, welches wahrscheinlich ein schwarzer Thonschiefer ist[4]). *K.*

Bonsdorffit, *Hydrous Jolite.* Zu den zahlreichen Um-

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 742. — [2]) Kenngott's Uebers. min. Forsch. 1854, S. 90. — [3]) Sill. Amer. Journ. T. XXVII, 397. — [4]) Berzel. Jahresber. Bd. V, S. 205.

wandlungsproducten des Dichroit gehört wahrscheinlich auch der sogenannte Bonsdorffit von Abo in Finnland, welcher, in Granit eingewachsen, sechsseitig prismatische Gestalten mit abgerundeten Kanten darstellt, und eine blättrige Absonderung nach den Basisflächen zeigt. Er ist grünlichbraun bis olivengrün, wachsartig glänzend, an den Kanten durchscheinend, hat die Härte = 3,5 und ist vor dem Löthrohr unschmelzbar, im Kolben Wasser gebend. Nach v. Bonsdorff[1]) enthält er 45 Proc. Kieselsäure, 30 Thonerde, 9 Magnesia, 5 Eisenoxydul und 11 Wasser. *K.*

Bor, Boron, Boracium, *Bora*, *Bore*. Radical der Borsäure, als welche es in der Natur vorkommt, theils frei, theils an Basen gebunden. Atomgewicht = 11,0 (oder 137,5); Zeichen: B. — Es wurde zuerst 1808 von Gay-Lussac und Thenard[2]) und fast gleichzeitig auch von Davy[3]) isolirt. Letzterer erhielt es auf galvanischem Wege, Erstere erhielten es durch Reduction der wasserfreien Borsäure mittelst Kalium. Später, im Jahre 1824, wurde es näher von Berzelius untersucht, der es durch Zerlegen des Fluorborkaliums mittelst Kalium darstellte. Auf jede dieser Weisen erhielt man es in dem nur wenig charakteristischen amorphen Zustande. Im Jahre 1857 aber gelang es Wöhler und H. Sainte-Claire Deville[4]) dasselbe in zwei neuen Zuständen kennen zu lernen, in welch beiden es krystallisirt ist, und welche dem Graphit und dem Diamant bei dem Kohlenstoff entsprechen. Wir haben daher beim Bor drei allotropische Zustände zu unterscheiden, die den drei allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs sich ähnlich verhalten und analog bezeichnet werden.

1. Amorphes Bor. — Man erhitzt zu seiner Darstellung, nach Gay-Lussac und Thénard, geschmolzene und zu Pulver geriebene Borsäure, mit dem gleichen Gewicht von zerschnittenem Kalium gemengt, in einer Röhre zum Glühen; die erhaltene graubraune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. Man erhält auf diese Weise im Verhältniss zur angewandten Menge Kalium nur wenig Bor, da ein Theil des ersteren auf Kosten des selbst von der geschmolzenen Borsäure noch in etwas zurückgehaltenen Wassers verbrennt, wodurch die Reduction unter Feuererscheinung und mit Heftigkeit vor sich geht, so dass ein Umherschleudern des Productes eintritt.

Wöhler und Deville änderten dies Verfahren dahin ab, dass sie 60 Gr. in kleine Stücke zerschnittenes Natrium und 100 Gr. klein gestossene geschmolzene Borsäure rasch mengen, in einen eisernen Tiegel geben und darauf ungefähr 30 Gr. pulverförmiges zuvor geglühtes Chlornatrium schütten. Der Tiegel wird rasch zum Glühen erhitzt, wobei eine heftige Reaction eintritt und die ganze Masse flüssig wird. Man zerrührt sie sorgfältig mit einem Eisenstab bis kein freies Natrium und auf der Oberfläche kein ungeschmolzenes Kochsalz mehr zu bemerken ist, und giesst sie dann vorsichtig in mit Salzsäure sauer gemachtes Wasser.

---

[1]) Konigl. Vet. Acad. Handl. 1827, S. 160. — [2]) Recherches physico-chimiques T. I, p. 276; Gilbert's Annal. d. Phys. Bd. XXX, S. 363. — [3]) Gilbert's Annal. d. Physik Bd. XXXV, S. 440. — [4]) Abhandlungen d. Königl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen Bd. VII, 1857; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI. S. 113 u., 347; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 67.

Indem sich die Masse darin auflöst, bleibt das Bor zurück, das man auswäscht und vorsichtig trocknet, da es leicht Feuer fängt. Am Ende des Auswaschens fängt das Bor an in geringer Menge durch das Filter zu laufen. Man erhält dasselbe wieder, wenn man den trüben Waschwassern ein wenig Salzsäure zugiebt und sie der Ruhe überlässt, das Bor setzt sich dann in Flocken daraus ab.

Nach Berzelius sättigt man zur Darstellung des Bors wässerige Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure in der Kälte und setzt von der erhaltenen Flüssigkeit einer Auflösung von Fluorkalium so lange tropfenweise zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte schwerlösliche Fluorborkalium wird nach dem Auswaschen in einer der Rothglühhitze nahen Temperatur getrocknet, und darauf gepulvert. Man bringt es alsdann mit seinem gleichen Gewicht Kalium in eine an einem Ende verschlossene eiserne Röhre, erhitzt diese zuerst nur bis zum Schmelzen des Kaliums, rührt mit einem Stahldrahte die Masse gut durcheinander und steigert die Temperatur bis zum Glühen, wo ohne alle Verpuffung die Zersetzung vor sich geht. Die Röhre enthält Fluorkalium und Bor, welch letzteres durch Auswaschen mit salmiakhaltigem Wasser von ersterem befreit wird. Der Salmiak wird zuletzt durch Waschen mit Alkohol entfernt. Hat man zu wenig Kalium genommen, so erschwert die Schwerlöslichkeit des nicht reducirten Fluorborkaliums das völlige Reinigen des Bors.

Das auf eine dieser Arten gewonnene Bor bildet ein bald unbestimmt dunkelbraunes, bald hellgrünlich braunes, bald schwarzes Pulver, welches undurchsichtig, geruch- und geschmacklos ist und an den Fingern stark abfärbt. In nicht geglühtem Zustande ist es in reinem Wasser sehr wenig mit der nämlichen, nur helleren Farbe des Pulvers löslich, unlöslich aber in salzhaltigem. Aus dieser Auflösung wird das Bor durch Säuren und Salze wieder gefällt; verdampft man die Lösung, so bleibt ein durchscheinender, gelblich grüner Ueberzug, der bei stärkerem Erhitzen bei Luftabschluss seine Auflöslichkeit in Wasser verliert.

Das amorphe Bor ist Nichtleiter der Elektricität. An der Luft oder im Sauerstoffgas erleidet es bei gewisser Temperatur keine Veränderung, erhitzt man es aber auf ungefähr 300° C., so verbrennt es unter Funkensprühen, in der Luft mit röthlichem, im Sauerstoffgas mit glänzendem Lichte. In letzterem Falle bemerkt man auch eine schwache grünliche Flamme. Es entsteht hierbei immer Borsäure, die einzige bis jetzt bekannte Oxydationsstufe des Bors, welche, indem sie schmilzt, einen Theil des Bors so umhüllt, dass er vor dem weiteren Verbrennen geschützt ist, und wenn die Verbrennung in der Luft stattfand, auch in geringer Menge Borstickstoff. Es ist dies bis jetzt der einzige Fall, wo durch Verbrennen eines Körpers in der Luft beide Bestandtheile der letzteren zugleich gebunden werden (Wöhler und Deville).

Mit Salpeter bis zum Glühen erhitzt, verpufft das amorphe Bor sehr heftig unter Bildung von Borsäure, ebenso wird es durch den Sauerstoff mehrerer schwerer Metalloxyde beim Erhitzen damit oxydirt; es bildet sich, wenn das Oxyd im Ueberschuss vorhanden ist, borsaures Metalloxyd. Das Bor lässt sich mit Wasser, mehreren Säuren und wässerigen Alkalien im Sieden erhalten, ohne dass diese eine Zersetzung erleiden, jedoch bis zur Rothgluth in Wasserdampf erhitzt, fängt es darin an zu

brennen, indem sich Wasserstoffgas und Borsäure bilden, welch letztere, da sie nur theilweise verflüchtigt wird, durch ihr Schmelzen das noch übrige Bor einhüllt und es vor der weiteren Zersetzung schützt. Salpetersäure, Königswasser und concentrirte Schwefelsäure oxydiren es ebenfalls leicht zu Borsäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es unter Aufbrausen Wasserstoffgas, der Rückstand ist borsaures Kali. Mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien geschmolzen, oxydirt es sich ebenfalls zu Borsäure und zwar auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure, indem Kohle abgeschieden wird (Berzelius). Selbst aus Phosphorsäure wird beim Schmelzen der Phosphor abgeschieden (Wöhler und Deville).

Das amorphe Bor reducirt auch verschiedene Metallchloride und Metallsulfide. Schmilzt man bei Glühhitze Chlorsilber oder Chlorblei mit Bor zusammen, so entweicht Chlorbor und die Metalle werden regulinisch abgeschieden. Auf gleiche Weise wird aus Bleiglanz das Blei reducirt und Schwefelbor gebildet (Wöhler und Deville).

Wird amorphes Bor oder ein Gemenge von Borsäure und Kohle in Kohlenröhren einer starken Glühhitze ausgesetzt, während ein Strom trockenen Stickgases darüber geleitet wird, mag letzteres aus der Luft oder von dem durch Hitze zersetzten Amoniakgase herstammen, so wird das Bor in weissen Borstickstoff verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man einen mit Bor gefüllten und für Gase durchdringbaren Tiegel in einen anderen Tiegel setzt, den Raum zwischen beiden mit feinem Kohlenpulver ausfüllt, um das Bor der Einwirkung des Sauerstoffs zu entziehen und nun einer heftigen Hellrothglühhitze aussetzt. Nach dem Oeffnen des Tiegels findet man den grössten Theil des dunklen Bors weiss, indem es durch den Stickstoff der Ofenluft in Borstickstoff umgeändert ist.

Wird Bor in einem Strom trockenen Stickoxydgases bis nahe zum Glühen erhitzt, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze zu Borsäure und Borstickstoff. Stickoxydulgas wird durch dasselbe nicht zersetzt (Wöhler und Deville).

Im luftleeren Raum oder in Gasarten, welche damit keine Verbindung eingehen oder nicht davon zersetzt werden, lässt sich das Bor bis zum Weissglühen erhitzen, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, als dass es zusammensintert, dunkler und so dicht wird, dass es alsdann in concentrirter Schwefelsäure zu Boden sinkt (Berzelius).

Ausser mit Sauerstoff und Stickstoff geht das Bor noch Verbindungen ein mit Kohlenstoff (s. diamantförmiges Bor) und wahrscheinlich auch mit Silicium. Ferner mit Chlor, Brom, Fluor, Schwefel, mit Palladium und Platin wie überhaupt wahrscheinlich mit Metallen. Die Verbindung mit Platin ist leicht schmelzbar, weshalb Bor auf einem Platinblech mit dem Löthrohr erhitzt augenblicklich dasselbe durchlöchert (Wöhler und Deville.)

Nach Davy enthält der Wasserstoff, welcher sich beim Uebergiessen von mit überschüssigem Kalium reducirtem Bor mit Wasser entwickelt, eine Spur Bor, und L. Gmelin beobachtete, dass aus Boreisen (durch Weissglühen von Eisenfeile mit $^1/_{10}$ verglaster Borsäure erhalten) mittelst Salzsäure ein Gas entwickelt wird, welches über Wasser mit Chlor gemengt einen weissen Nebel bildet, und an der Luft mit

gelber Flamme verbrennt. Die Existenz eines Borwasserstoffs ist indessen noch nicht festgestellt.

Das armorphe Bor kann durch Glühen mit Aluminium in die beiden anderen Modificationen übergeführt werden, dieselben bleiben dann nach der Auflösung des Aluminiums in Salzsäure zurück.

2. Graphitförmiges Bor. Man erhält es, wenn man Aluminium in einem Strom von Chlorborgas längere Zeit geschmolzen erhält. Das Metall nimmt nur wenig Bor auf, aber zerbricht man es nachher, so bemerkt man auf seiner Bruchfläche, ähnlich wie Graphitblätter im Roheisen, oft ziemlich grosse blass kupferrothe Krystallblätter von Bor, welche bei der Auflösung des Aluminiums in Chlorwasserstoffsäure zurückbleiben.

Ferner erhält man es, wiewohl nur als feinschuppiges Krystallpulver, indem man in einem Porcellantiegel 8 Thle. Fluorborkalium, gemengt mit einem Fluss aus 9 Thln. Chlorkalium und 7 Thln. Chlornatrium, mit 5 Thln. Aluminium bei Silberschmelzhitze zusammenschmilzt und ungefähr eine halbe Stunde bei dieser Temperatur erhält. Man findet in der wohlgeflossenen Schlacke eine nur unvollständig geschmolzene metallische Masse, ähnlich feinkörnigen grauem Roheisen, welche aber bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und später noch mit Flusssäure das Bor in feinen schwarzgrauen Krystallschuppen zurücklässt.

Gute Resultate lieferten auch die beiden folgenden Methoden: Man schmilzt ein Gemenge von 15 Thln. wasserfreier Borsäure, 10 Thln. Flussspath und 2 Thln. Aluminium zusammen. Das Aluminium findet sich auch nur als gesinterte Metallmasse vor. Oder man schmilzt Aluminium mit wasserfreier Borsäure, oder besser mit geschmolzenem Borax und Kryolith unter Zusatz des Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium. Immer aber muss das Aluminium in grossem Ueberschuss angewandt werden, um nur kleine Mengen von Borgraphit zu erhalten.

Das graphitförmige Bor ist halb metallglänzend, ähnlich dem Graphit oder dem krystallinischen Eisenoxyd, aber mit einem deutlichen Schein in blass kupferroth. Es bildet dünne, sechsseitige Tafeln, die nach einer Winkelmessung von v. Waltershausen dem hexagonalen System angehören; meist erhält man es aber nur in Gestalt feiner glänzender Krystallblättchen von nicht bestimmbarer Form und es bildet dann ein schimmerndes graues Krystallpulver mit einem Schein ins Röthliche. Es ist vollkommen undurchsichtig. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es nicht und scheint sich überhaupt nicht zu verändern. Es wird weder von Säuren noch Alkalien aufgelöst; indessen scheint bei längerer Einwirkung Salpetersäure es in Borsäure umzuwandeln (Wöhler und Deville).

3. Diamantförmiges Bor. — In diesem merkwürdigen Zustande bildet das Bor durchsichtige Krystalle von dem Glanz und der Härte des Diamants.

Man erhält es, indem man 80 Grm. Aluminium in ganzen Stücken mit 100 Grm. geschmolzener wasserfreier Borsäure bei einer Temperatur zusammenschmilzt, bei welcher metallisches Nickel leicht in Fluss geräth. Es geschieht dies in einem Tiegel von dichter Kohle. Derselbe, bedeckt mit einer Kohlenplatte, wird in einen hessischen oder Graphittiegel gestellt, der Zwischenraum mit Kohlenpulver ausgefüllt und ein Deckel mit schwerschmelzbarem Kitt aufgeklebt. Man giebt 4 bis 5 Stunden

lang die stärkste Hitze, die man in einem Windofen mit hohem Schornstein unter Anwendung eines Gemenges von Koaks und Holzkohlen hervorbringen kann. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Tiegel; man findet dann zwei deutlich getrennte Schichten darin, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während die andere metallisch, eisengrau und blasig aussieht und mit kleinen sehr glänzenden Krystallen von Bor besetzt ist. Die metallische Masse besteht aus Aluminium das durch seine ganze Masse hindurch mit krystallinischem Bor durchdrungen ist; sie wird mit mässig starker Natronlauge erhitzt, welche das Aluminium auflöst, dann zur Entfernung von Eisen (aus dem letzteren) mit heisser Salzsäure und zuletzt mit einem Gemische von Flusssäure und Salpetersäure behandelt, um etwa noch vorhandenes Silicium wegzunehmen. Das zugleich gebildete graphitförmige Bor ist durch Abschlämmen leicht von den Krystallen zu trennen, da es in feinen Blättern länger in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

Die Krystalle, die man so erhält, sind mit Stückchen von krystallinischer Thonerde gemengt, und theils damit verwachsen; man kann sie nur durch Auslesen absondern, da sie durch kein chemisches Mittel bis jetzt davon getrennt werden können.

Die Krystallform des Bors [1]) ist ein Quadrat-Octaëder, bei welchem die Hauptachse zu den Nebenachsen im Verhältniss von 0,577 : 1 steht.

Die Krystalle sind theils dunkelbraunroth, theils honiggelb bis fast farblos, und zeigen Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die mit denen des Diamants vergleichbar sind. Manche Krystalle sind, wahrscheinlich durch amorphes Bor, so tief gefärbt, dass sie schwarz und metallglänzend erscheinen. Das specif. Gewicht dieses Bors ist = 2,68; die Härte ist bei verschiedenen Krystallen ziemlich ungleich, doch stets weit grösser als die des Korunds, den es mit Leichtigkeit ritzt, bei manchen Krystallen ist sie gleich der des Diamants.

Das krystallisirte Bor ist sehr schwer oxydirbar. Beim Glühen an der Luft laufen die Krystalle gelb und blau an, vollkommen wie Stahl, ohne sich merklich weiter zu verändern. In Sauerstoffgas oxydirt es sich bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, jedoch ebenfalls nur oberflächlich, indem die sich bildende dünne, aber wahrnehmbare Schicht von Borsäure die weitere Oxydation verhindert. Erhitzt man die Krystalle vor dem Löthrohr auf Platinblech, so wird dasselbe augenblicklich durchlöchert, indem sich ein leicht schmelzbares, silberweisses Borplatin bildet. Dies ist eine sehr charakteristische Eigenschaft, die auch den anderen Modificationen des Bors eigenthümlich ist. In trockenem Chlorgas zum Glühen erhitzt, entzündet sich das krystallisirte Bor und verbrennt zum Theil unter sehr lebhafter Feuererscheinung zu Chlorborgas. Die Säuren zeigen weder für sich noch vermischt eine Einwirkung auf das krystallisirte Bor. Nur bei starker Rothglühhitze wird es von schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali oxydirt. Selbst in concentrirter siedender Natronlauge, die doch das Silicium oxydirt, ist es unveränderlich. Von schmelzendem Natronhydrat und kohlensaurem Natron dagegen wird es bei

---

[1]) Siehe Wöhler u. Deville u. o. a. O. Miller, Philosoph. Magaz. [3.] T. XXII, p. 263. Sella, Cimento T. V, p. 50; T. VII, p. 5; Pogg Annal. Bd. C, S. 646. Sartorius von Walterhausen, Abhandl. d. K. Gesells. d. Wissenschaft zu Göttingen Bd. VII.

Glühhitze langsam aufgelöst; Salpeter scheint bei dieser Temperatur ohne Wirkung darauf zu sein.

Das nähere Studium der verschieden aussehenden Krystalle des diamantförmigen Bors hat dreierlei Varietäten erkennen lassen.

a. Diese Art bildet schwarze flache Krystalle von vollkommenem Diamantglanz; sie sind undurchsichtig und nur in dünnen Splittern durchscheinend. Sie haben einen deutlichen Blätterdurchgang und sind ziemlich zerbrechlich, aber ihre Härte ist sehr bedeutend, sie greifen den Diamant an. Diese Varietät scheint sich jedesmal zu bilden, wenn man bei der Darstellung desselben die Borsäure und das Aluminium nur kurze Zeit und bei nicht zu hoher Temperatur in Berührung lässt. Sie bestehen aus 97,6 Proc. Bor und 2,4 Proc. Kohlenstoff.

b. Die zweite Varietät des Bors bildet fast farblose, durchsichtige Krystalle, welche als lange, sägenförmig ausgezackte Prismen an einandergereiht sind; manchmal findet man sehr kleine Krystalle, welche wirkliche Prismen sind und an den Enden 8 Flächen zeigen. Sie sind in hohem Grade diamantglänzend, aber ihre Härte ist etwas geringer als die der vorhergehenden Varietät. Auch scheinen Säuren, namentlich Königswasser, bei lange andauernder Einwirkung ihre Oberfläche etwas anzugreifen. Diese Krystalle bilden sich jedes Mal, wenn man Borsäure mit einem Ueberschuss von Aluminium in einem Kohlentiegel lange Zeit einer Temperatur aussetzt, welcher der äussere Tiegel öfters nicht widersteht. Die Zusammensetzung dieser Art ist durchschnittlich: 89,1 Proc. Bor, 6,7 Proc. Aluminium, 4,2 Proc. Kohlenstoff.

c. Die härteste Varietät des Bors, die noch bei weitem härter ist, als die zuerst besprochene, und in dieser Beziehung dem Diamant völlig gleichkommt, wird erhalten, indem man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium bei so hoher Temperatur einwirken lässt, dass die Borsäure sehr rasch verflüchtigt wird; um 1 bis 2 Grm. dieser Varietät zu erhalten, muss man in einem Tiegel von dichter Kohle 20 bis 30 Grm. Borsäure verflüchtigen und jedesmal 2 bis 3 Stunden erhitzen. Es bleibt dann in dem Tiegel eine blasige Masse von rother ins hellchocoladefarbene ziehender Farbe, welche der Varietät des Diamants, die als Bowr bezeichnet wird, ganz ähnlich sieht. Dieselbe ist mit stark glänzenden Borkrystallen bedeckt, welche man durch Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure von Aluminium und Eisen befreit. Die Zusammensetzung derselben ist noch nicht ermittelt, da die bis jetzt dargestellten nicht ganz von Thonerde befreit werden konnten.

In Betreff des Kohlenstoffes, welcher in den Borkrystallen gefunden worden, muss nothwendig angenommen werden, dass derselbe im Diamantzustande darin enthalten ist; denn mit dem Gehalt an Kohlenstoff scheint auch die Durchsichtigkeit zuzunehmen; und andererseits weiss man, dass einige Tausendtheile schwarzer Kohle, und selbst noch weniger hinreichen, Glasmassen, in welchen man den Kohlenstoff nicht mit der durch ihn gefärbten Substanz verbunden annehmen kann, intensiv dunkel zu färben. (Wöhler und Deville). *G.*

Boracit, cubischer Quarz, Würfelstein, tetraëdrischer oder octaëdrischer Boracit, Sedativspath, *Magnésie boratée*, findet sich krystallisirt in Gyps und Anhydrit bei Lüneburg in Hannover und bei Segeberg in Holstein. Die eingewachsenen Krystalle des tesseralen Systems mit tetraëdrischer Hemiëdrie sind vorherrschend

Hexaëder, Rhombendodekaëder oder Tetraëder, meist flächenreiche hemiëdrische Combinationen darstellend, farblos, weiss, grau oder anders gefärbt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, glasglänzend, zum Theil in Demantglanz geneigt; Härte = 7,0, specif. Gewicht = 2,9 bis 3,0. Er ist pyro-elektrisch, dabei polarisch nach den gegenüberliegenden Hexaëderecken. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $3 MgO . 4 BO_3$. Vor dem Löthrohr ist er schwierig zur klaren oder gelblichen krystallinisch erstarrenden Perle schmelzbar, die Löthrohrflamme grün färbend. In Salzsäure ist er löslich. Durch Verwitterung wird er im Inneren faserig, verliert die Durchsichtigkeit, wird unrein weiss, aufgelockert und zerfällt endlich ganz. Das faserige Umbildungsproduct nannte O. Volger[1]) Parasit, dasselbe für ein wasserhaltiges Magnesiaborat haltend. Das für dichten Boracit gehaltene Mineral von Stassfurt in preuss. Sachsen wurde Stassfurtit genannt und ist eine eigene Species (s. d.). *K.*

Borax, Borax, calcinirter, Borax, gebrannter, Boraxglas, Borax, krystallisirter, Borax, octaëdrischer, Borax, prismatischer: s. bei zweifach-borsaures Natron unter Borsaure Salze.

Boraxsäure syn. Borsäure.

Boraxsalz syn. Borax.

Borax usta s. bei zweifach-borsaures Natron unter Borsaure Salze.

Boraxweinstein, Borsäureweinstein. Die mit diesen Namen bezeichneten ähnlichen Verbindungen sind nach der Zusammensetzung wesentlich zweierlei Art, der eigentliche Boraxweinstein, aus saurem-borsaurem Natron und saurem-weinsaurem Kali dargestellt, und zweitens der Borsäureweinstein, aus freier Borsäure mit saurem-weinsaurem Kali erhalten; der erstere also eine Verbindung von Borsäure, Natron, Kali und Weinsäure, der zweite nur Borsäure, Kali und Weinsäure enthaltend. Beide Verbindungen werden aber oft mit den gleichen Namen *Tartarus boraxatus*, *Cremor tartari solubilis* bezeichnet, und beide haben ähnliche Eigenschaften.

Boraxweinstein.

Auflöslicher Weinsteinrahm, *Cremor tartari solubilis*, *Tartarus boraxatus*, *Kali tartaricum-boraxatum*. Der eigentliche Boraxweinstein ist (1732) von einem Ulmer Arzte, Le Fevre, dargestellt; Lemery führte ihn als Arzneimittel ein und machte seine Bereitungsweise bekannt.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 77.

Saures-borsaures Natron und saures-weinsaures Kali verbinden sich beim Auflösen mit einander zu leicht löslichem Boraxweinstein, während etwa zugesetzter überschüssiger Weinstein sich abscheidet. Die Verbindung erfolgt, nach Duflos, in dem Verhältniss von 1 At. doppelt-borsaurem Natron auf 3 At. saures weinsaures Kali, so dass das Präparat, abgesehen vom Wassergehalt, 1 Atom NaO, 3 Atome KO, 2 Atome BO_3 und 3 Atome Weinsäure, $C_8H_4O_{10}$, enthält. Man kann die Verbindung als ein Doppelsalz betrachten, in welchem die schwache Borsäure der stärkeren Weinsäure gegenüber als Base auftritt; der Boraxweinstein ist dann eine Verbindung von 1 Aeq. weinsaurem Kali-Natron (Seignettesalz) mit 2 Aeq. weinsaurem Borsäure-Kali (s. unten), und das bei 100° C. möglichst ausgetrocknete Salz ist $= \left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 2\left(\left.\begin{matrix}KO\\BO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}\right) + 3HO$. Dass diese Elemente nun wirklich in der Art verbunden sind, kann freilich nicht als unumstösslich bewiesen angenommen werden; auffallend ist es aber, dass zwei nicht zerfliessliche Verbindungen wie Seignettesalz und weinsaures Borsäure-Kali ein so leicht zerfliessliches Doppelsalz geben.

Nach Wittstein[1]) enthält der Boraxweinstein, wenn frei von beigemengtem Weinstein, $NaO + 2KO + 2BO_3 + 2C_8H_4O_{10}$; seine Zusammensetzung ist nach ihm: $2KO \cdot C_8H_4O_{10} + NaO\,(C_8H_4O_{10} + 2BO_3)$. Nach Wackenroder[2]) enthält der Boraxweinstein auf 2 Atome Borax 5 Atome Weinstein und seine rationelle Formel wäre $4(KO \cdot HO \cdot C_8H_4O_{10}) + (KO \cdot 2NaO \cdot 3BO_3) + (BO_3 \cdot C_8H_4O_{10})$.

Wittstein hat weder die Unrichtigkeit der Angabe von Duflos über die Verbindungsverhältnisse von Weinstein und Borax, noch die Richtigkeit der von ihm selbst gemachten Angabe hinreichend bewiesen. Die Angaben von Duflos werden deshalb noch allgemein als richtig angenommen. Es lässt sich endlich auch annehmen, dass Borsäure mit Weinsäure eine Doppelsäure bildet, und dass der Boraxweinstein borweinsaures Kali-Natron ist (s. bei Borsäure, Verhalten gegen Weinsäure).

Zur Darstellung des Boraxweinsteins geben die älteren Vorschriften sehr unbestimmte und abweichende Verhältnisse an. Wiegleb gab dann die auch jetzt noch als zweckmässig erkannte Vorschrift: eine Lösung von 1 Thl. Borax in 10 Thln. heissem Wasser mit so viel Weinstein zu versetzen, als hierbei aufgenommen wird; nach Versuchen von Duflos und Anderen werden hierbei 3 Thle. Weinstein gelöst, und die meisten Pharmakopoeen haben, von dieser Angabe ausgehend, vorgeschrieben, dass 1 Thl. Borax in 10 bis 20 Thln. heissem Wasser gelöst, und dann 3 Thle. Weinstein zugesetzt werden; man lässt die Flüssigkeit, wenn nicht kalkfreier Weinstein angewendet wurde, 36 bis 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen, wo weinsaurer Kalk so wie überschüssig vorhandener Weinstein sich abscheiden; die filtrirte Lösung wird in einer Porzellanschale abgedampft, wenigstens zuletzt im Wasser- oder Sandbade, bis die Masse sich in dünne Fäden ausziehen und nach dem Erkalten leicht pulvern lässt. Es ist nöthig, dieses Pulver über freiem Feuer oder in einem Trockenschranke noch vollständig auszutrocknen, weil beim Aufbewahren des nicht ganz trockenen sonst die

---

[1]) Wittstein, Darstellung pharm. u. chem. Präp., München 1857, S. 513. Repert. d. Pharm. [3.] Bd. VI, S. 1. — [2]) Arch. d. Pharm. Bd. LVIII, S. 4.

ganze Masse zusammenbackt. Der gepulverte, trockene Boraxweinstein muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Nach Wittstein werden zur Bildung von Boraxweinstein auf 1 At. Borax (191 Thle.) nur 2 At. Weinstein (376 Thle.) erfordert; er nimmt daher auf 1 Thl. Borax $2^1/_5$ Thle. Weinstein und löst die Masse in 12 Thln. Wasser, verfährt sonst wie vorher. Wittstein giebt an, dass bei Anwendung von 1 Thl. Borax und 3 Thln. Weinstein sich der Ueberschuss dieses Salzes grösstentheils beim Stehen abscheide, welcher Niederschlag bisher irrigerweise gewöhnlich für weinsauren Kalk gehalten sei.

Bei Darstellung dieses pharmaceutischen Präparates ist es natürlich weniger wesentlich, ob die eigentliche Verbindung diese oder jene Zusammensetzung habe, es ist hier nothwendig, genau die gesetzlich gegebene Vorschrift einzuhalten.

Der Boraxweinstein ist eine gummiartige, gelblichweisse Masse, beim Zerreiben ein weisses Pulver gebend. Er röthet Lackmus und schmeckt deutlich sauer, zugleich salzig; er zieht sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an; das trockene Pulver backt dadurch zuerst zu einer festen Masse zusammen; später zerfliesst es. Der Boraxweinstein löst sich in 1 Thl. kaltem und $^1/_2$ Thl. heissem Wasser; eine Lösung in dem gleichen Gewicht Wasser hat ein specif. Gewicht von 1,33, in dem doppelten Gewicht Wasser von 1,21 (Mohr). Aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure Borsäure ab, auf Zusatz von Weinsäure fällt Weinstein nieder.

Alkohol nimmt nur wenig von dem Salz auf, und brennt angezündet nicht mit grüner Flamme. Mit Ammoniak und dann mit Chlorcalcium versetzt, giebt die wässerige Lösung von Boraxweinstein einen weissen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, der aus Kalk, Borsäure und Weinsäure ($4\,CaO + 2\,C_8H_4O_{10} + BO_3$) bestehen soll.

Der Boraxweinstein muss sich vollkommen klar in dem gleichen Gewicht kalten Wassers lösen; die Lösung darf verdünnt auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag geben (was Kalk anzeigen würde), auch nicht durch Ferrocyankalium oder Schwefelammonium (bei Anwesenheit von Eisen, Kupfer, Blei) gefärbt werden.

Borsäureweinstein.

Französischer Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus franco-gallicus*, *Kali tartaricum boracicum*, *Cremor tartari solubilis* des französischen Codex medicam., *Crême de tartre soluble*. Nach der französischen Pharmakopoë wird zur Darstellung des *Tartarus boraxatus* nicht Borax, sondern Borsäure verwendet; dieser auflösliche Weinsteinrahm, obgleich in manchen Eigenschaften dem Boraxweinstein sehr ähnlich, unterscheidet sich wesentlich auch der Zusammensetzung nach dadurch, dass er kein Natron enthält. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist verschieden, je nach der angewandten Menge der Materialien; nach Duflos enthält die eigentliche Verbindung $KO + C_8H_4O_{10} + BO_3$; sie kann im trockenen Zustande als weinsaures Borsäure-Kali $= \left.\begin{matrix}KO\\BO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$ angesehen werden, d. i. als eine Verbindung, in welcher die Borsäure als Basis auftritt, ähnlich wie in dem Brechweinstein $\left(\left.\begin{matrix}KO\\SbO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}\right)$ das Antimonoxyd. Das weinsaure Borsäure-Kali macht dann vielleicht auch

im Boraxweinstein (s. oben) einen Bestandtheil aus. Es ist natürlich, dass man den Borsäureweinstein auch als eine Verbindung von Bor-Weinsäure ($C_8H_4O_{10} . BO_3$) mit Kali ansehen kann.

Zur Darstellung von Borsäureweinstein ist demnach auf 1 Aeq. krystallisirter Borsäure (62) 1 Aeq. Weinstein (188) erforderlich, oder 100 Thle. der ersteren erfordern 302 Thle. von letzterem. Duflos nimmt, diesen Verhältnissen entsprechend, auf 1 Thl. Borsäure 3,07 Weinstein, Wittstein 3,33; der französische Codex schreibt aber 5 Thle. Weinstein vor. Nach Soubeiran sollen 4 Thle. Weinstein genommen werden, das entspricht auf 3 Aeq. Borsäure 4 Aeq. Weinstein; beim Stehen der eingedampften Lösung scheidet sich der Ueberschuss von Weinstein aber ungelöst ab, so dass hier keine andere Verbindung als bei Anwendung von 3 Thln. Weinstein entsteht.

Nach anderen Vorschriften werden auf 1 Thl. Borsäure 12 Thle. Weinstein genommen, dieses Gemenge wird 6 Stunden lang mit Wasser gekocht, bis die Lösung concentrirt ist, und nachdem sich der Ueberschuss von Weinstein aus der concentrirten Flüssigkeit abgesetzt hat, die Masse zur Trockne eingedampft, wieder in wenig Wasser gelöst und das Filtrat wieder eingedampft, und dieses Auflösen und Eindampfen wiederholt, so lange sich noch Weinstein abscheidet; die so erhaltene Verbindung, mit kochendem Weingeist von freier Borsäure befreit, enthält auf 2 Aeq. Borsäure 3 Aeq. Weinstein: $3KO . 3C_8H_4O_{10} + 2BO_3 + 3HO$, und ist daher vielleicht, wenn wasserfrei $= 2\left(\left.\begin{matrix}KO\\BO_3\end{matrix}\right\} .C_8H_4O_{10}\right) + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} .C_8H_4O_{10}$ (Soubeiran).

Das zweckmässigste Verhältniss und das jetzt gewöhnliche ist jedoch 1 Thl. Borsäure auf 3 bis $3^1/_2$ Thle. Weinstein, und nur das so dargestellte Präparat soll hier zunächst weiter beschrieben werden. Man löst die Borsäure in 18 Thln. siedendem Wasser, setzt den Weinstein hinzu, und lässt die Lösung zum Absetzen von Kalksalz und Unreinigkeiten einige Tage an einem kühlen Orte stehen, dampft das Filtrat zur Trockne ein und verfährt in gleicher Weise wie bei Darstellung des Boraxweinsteins. Wird die Lösung nur bis zur Syrupsdicke abgedampft, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer völlig amorphen, durchsichtigen Masse, die gegen 34 Proc. Wasser enthält. Die zur Trockne verdampfte Masse wird zerrieben, ausgetrocknet und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. Aus 1 Thl. Borsäure und 3,07 Weinstein werden 3,74 Tartarus solubilis erhalten (Duflos).

Der Borsäureweinstein stellt ein weisses amorphes Pulver dar, welches deutlich sauer schmeckt und Lackmus röthet; er zieht an der Luft nicht Feuchtigkeit an, löst sich in 0,75 seines Gewichts (nach Wittstein erst in 4 Thln.) kaltem und 0,25 siedendem Wasser.

Es verdient bemerkt zu werden dass beim raschen Abdampfen einer Lösung von 1 Thl. Borsäure und 4 Thln. Weinstein ein undurchsichtiges, in kaltem Wasser unvollständig lösliches Product erhalten werden soll, während die gleichen Mengen Materialien, wenn ihre Lösung bei 100° C. abgedampft wird, ein durchsichtiges, in Wasser leicht lösliches Präparat bilden. Es wäre möglich, dass sich im ersten Falle Weinstein abgeschieden hätte.

Das trockene Salz nimmt bei 100° C. nicht an Gewicht ab, bei 280° C. verliert es aus den Elementen der Weinsäure 2 Aeq. Wasser, ähnlich wie der Brechweinstein, ohne dabei an Löslichkeit einzubüssen

(Soubeiran). 100 Thle. Alkohol von 90 Proc. lösen 0,6 Thle. Borsäureweinstein.

Die Lösung des Borsäureweinstein wird weder durch Mineralsäuren, noch durch Weinsäure getrübt; auf Zusatz von neutralem weinsauren Kali fällt Weinstein nieder, während borsaures Kali oder vielleicht weinsaures Kali mit weinsaurem Borsäure-Kali in Lösung bleibt. Auf Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der Borsäure, Weinsäure und Kalk enthält. Der in Wasser gelöste Borsäureweinstein löst beim Erwärmen noch einmal so viel Weinstein als er schon enthält auf, welcher Ueberschuss dann erst bei starker Concentration wieder herauskrystallisirt.

Ein Ueberschuss an Borsäure lässt sich dem weinsauren Borsäure-Kali durch Auskochen mit Alkohol entziehen, oder indem man die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol fällt, wobei die Borsäure gelöst bleibt; bei zu langem Waschen wird das Salz selbst zersetzt und ihm ein Theil der gebundenen Borsäure entzogen.

Die Prüfung des Präparats auf einen etwaigen Gehalt an Kalk, Eisen, Blei, Kupfer wird wie bei dem vorhergehenden Präparat vorgenommen. Von dem Boraxweinstein unterscheidet es sich dadurch, dass es kein Natron enthält, nicht zerfliesslich ist, ferner durch seine grössere Löslichkeit und durch sein abweichendes Verhalten gegen Weinsäure und neurales weinsaures Kali. *Fe.*

Borazit s. Boracit S. 269.

Borbromid, Borbrom, Brombor oder Bromboron. Das der Borsäure entsprechende Bromid. Formel = BBr_3. Von Poggiale[1]) (1846) dargestellt, von Wöhler und Deville[2]) aber zuerst rein erhalten. Es bildet sich bei Einwirkung von Brom auf amorphes Bor, oder auf Borsäure bei Gegenwart von Kohle.

Man stellt das Brombor dar, indem amorphes Bor im Wasserstoffgasstrom gut getrocknet in einem Strom von Bromdampf erhitzt wird, unter Anwendung des Verfahrens und des Apparates wie zur Darstellung von Chlorbrom (s. S. 275), wobei das reine Borbromid als eine Flüssigkeit erhalten wird.

Wird ein wasserfreies Gemenge von verglaster Borsäure und Kohle in einem Strom von Bromdampf geglüht, so erhält man gasförmiges Borbrom, gemengt mit Kohlenoxydgas, was die Condensation des Bromids verhindert.

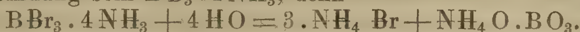
Durch längeres Digeriren mit Quecksilber und Destilliren wird das Bromid rein erhalten.

Das reine Borbromid ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 2,69 specif. Gewicht, es verdampft leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet farblose, stechend riechende Dämpfe, es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 90° C. Die Dichtigkeit des Dampfes ist gefunden zu 8,78 (bei Verdichtung auf 4 Vol. berechnet zu 8,7); an feuchter Luft raucht es, mit Wasser zersetzt es sich sogleich unter Bildung von Borsäure und Bromwasserstoff. Mit trockenem Ammoniakgas bildet es

---

[1]) Compt. rend. de l'acad, T. XXII, p. 124; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 191. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 89; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 73; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 94.

einen weissen, pulverigen Körper, der mit Wasser in Berührung zerfällt in Bromammonium und borsaures Ammoniumoxyd; danach müsste die Verbindung sein $BB_3 . 4NH_3$, denn



$$BBr_3 . 4NH_3 + 4HO = 3 . NH_4 Br + NH_4O . BO_3.$$

Vielleicht hat es die Zusammensetzung wie die entsprechende Chlorverbindung, nämlich $2BBr_3 . 3NH_3$. *Fe.*

Borchlorid, Borsuperchlorid, Chlorbor oder Chlorboron. Das der Borsäure entsprechende Chlorid des Bors. Seine Formel ist BCl_3. Zuerst von Berzelius[1]), später von Dumas[2]) dargestellt, dann von Wöhler und Deville[3]) genauer untersucht. Es bildet sich beim Erhitzen von Bor in Chlorgas oder in Chlorwasserstoffgas, im letzteren Fall unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sowie beim starken Erhitzen von Bor mit den Chloriden von Quecksilber, Blei oder Silber, hier unter Abscheidung der Metalle. Endlich bildet sich auch Chlorbor beim Glühen eines Gemenges von wasserfreier Borsäure und Kohle in einem Strom von Chlorgas.

Amorphes Bor verbindet sich leicht unter Licht- und Wärmeentwickelung mit Chlor, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, sonst beim gelinden Erhitzen.

Zur Darstellung von Borchlorid wird eine mit amorphem Bor locker gefüllte Glasröhre zuerst bei gelinder Wärme durch trockenes Wasserstoffgas von aller Feuchtigkeit befreit; indem man die Korke an beiden Seiten der Röhre einige Augenblicke fortnimmt entweicht der meiste Wasserstoff, worauf man den Apparat wieder zusammensetzt und trockenes Chlorgas zuleitet, indem man dann auch nöthigenfalls schwach in einem Verbrennungsofen, wie er bei organischen Analysen angewandt wird, erhitzt, wobei die Verbindung unter Licht- und Wärmeentwickelung erfolgt. Die Dämpfe werden durch eine Kautschukröhre in die als Kühlvorrichtung dienende Y-förmige Röhre geleitet, deren beide obere Schenkel in einer Kältemischung von Schnee mit Kochsalz stehen, so dass die hier verdichtete Flüssigkeit in ein darunter stehendes Glas fliesst.

Neben Chlorbor entsteht hier leicht etwas Oxychlorid, sei es durch den Sauerstoff der beigemengten Luft, oder durch Zersetzung von Feuchtigkeit, oder aus der etwa dem Bor beigemengten Borsäure. Dieses Oxychlorid setzt sich aber vorn in der Verbrennungsröhre ab.

Das Borchlorid kann auch durch Erwärmen von amorphem Bor in trockenem Chlorwasserstoffgas erhalten werden, wobei die Bildung auch unter Licht- und Wärmeentwickelung und unter Abscheidung von Wasserstoffgas erfolgt.

Mit Kohlenoxydgas gemengt wird es erhalten, wenn ein inniges Gemenge von verglaster Borsäure mit Kohle in einer Porcellanröhre bei starker Glühhitze in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt wird (Dumas).

Das dem Borchlorid beigemengte überschüssige Chlorgas lässt sich ihm durch Einwirkung von Quecksilber entziehen.

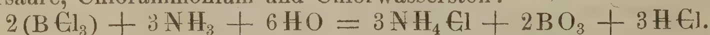
Das reine Chlorboron ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. II, S. 147. — [2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXI, p. 436, T. XXXIII, p. 376. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 72; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 289; Chem. Centralbl. 1857, S. 946; Annal. de chim. et phys. [3.] T. LII, p. 63; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857, S. 93.

stark brechende Flüssigkeit; ist es gemengt mit anderen Gasen, so mit Chlor oder mit Kohlenoxydgas, lässt es sich wegen der grossen Tension des Dampfes nicht leicht verdichten, weshalb es früher nur als ein farbloses Gas erhalten wurde, und erst von Wöhler und Deville als Flüssigkeit dargestellt ist. Das flüssige Borchlorid hat bei 17 ^{0} C. (7^0?) ein specif. Gewicht von 1,35; es dehnt sich beim Erwärmen um 1^0 bis 2^0 C. schon sehr sichtbar aus, während eine gleiche Wassersäule hierbei ihr Volumen nicht sichtbar ändert. Das Chlorbor siedet bei 17 ^{0} C., die Dichtigkeit des Dampfs ist zu 4,06 bis 4,08 gefunden (4,07 berechnet bei einer Verdichtung auf 4 Vol.). Mit Wasser zersetzt das Chlorid sich schnell und unter Wärmeentwickelung in Salzsäure und Borsäure, es raucht daher schon an feuchter Luft; mit Alkohol zersetzt es sich unter starker Wärmeentwickelung, Salzsäure und Borsäureäther (s. d.) bildend; analog verhält es sich gegen Amyl- und Methylalkohol.

Borchlorid-Ammoniak. Mit Ammoniak verbindet Chlorbor sich nach der Angabe von Berzelius in dem Volumverhältniss von 2 Vol. Chlorid auf 3 Vol. Ammoniak, was neuerdings von Martius[1]) bestätigt ist. Man erhält diese Verbindung $2(BCl_3) + 3NH_3$, wenn man trockenes Ammoniakgas zu Chlorboron leitet, sie bildet sich dabei unter heftiger Wärmeentwickelung. Sie ist ein weisses fein krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen für sich unverändert sublimirt, aber weniger leicht als Salmiak; sie raucht nicht an der Luft, zersetzt sich aber mit Wasser zusammengebracht unter Erhitzung in Borsäure, Chlorammonium und Chlorwasserstoff:



$$2(BCl_3) + 3NH_3 + 6HO = 3NH_4Cl + 2BO_3 + 3HCl.$$

Nach Berzelius sollte Wasser die Verbindung geradeauf zersetzen in Salmiak und borsaures Ammoniak, was bei der angegebenen Zusammensetzung aber nicht möglich ist. Wird die Verbinduug in Dampfform mit Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr geleitet, so bildet sich weisses Stickstoffbor.

Borcyanchlorid: $BCl_3 + CyCl$. Wird zu kalt gehaltenem flüssigen Chlorbor trockenes Chlorcyangas geleitet, so findet die Absorption desselben unter starker Wärmeentwickelung statt, und es bildet sich Cyan-Borchlorid als eine weisse lockere krystallinische Masse. Leitet man wenig Ammoniakgas in das Borchlorid, so scheidet sich die Verbindung in kleinen farblosen Prismen ab. Sie riecht nach Chlorcyan, raucht schwach an feuchter Luft, und zersetzt sich mit Wasser unter starker Erhitzung in Borsäure, Chlorwasserstoff und Chlorcyangas. Mit absolutem Alkohol zersetzt sie sich in ähnlicher Weise. Sie sublimirt bei ziemlich hoher Temperatur, aber unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung einer weissen Substanz (Martius).

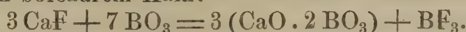
Borchlorid-Cyanwasserstoff bildet sich beim Zusammenbringen von wasserfreier Blausäure mit reinem Chlorbor. Es ist eine weisse feste Masse, die sich aber bei gewöhnlicher Temperatur bald in eine braune flüssige Masse umwandelt (Martius). *Fe.*

Borfluorid, Borsuperfluorid, Fluorbor oder Fluorboron, das der Borsäure entsprechende Fluorid. Formel: BF_3, (1810) von Gay-Lussac und Thénard entdeckt; es bildet sich bei Einwir-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 80.

kung von Borsäure auf Fluorcalcium bei hoher Temperatur, sowie bei der Zersetzung von Borsäure durch Flusssäure.

Das Borfluorid wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von 2 Thln. Flussspath mit 1 Thl. verglaster Borsäure in einem an dem einem Ende zugenieteten Flintenlauf in einem gutziehenden Ofen bis zum völligen Weissglühen erhitzt, wobei das sich bildende Fluorborgas durch das im Flintenlauf mittelst eines durchbohrten Korkes angebrachte Gasleitungsrohr über Quecksilber aufgefangen wird. Es bildet sich hier Fluorbor neben borsaurem Kalk:



$$3\,CaF + 7\,BO_3 = 3\,(CaO\,.\,2\,BO_3) + BF_3.$$

Leichter ist die Darstellung aus Borsäure und Fluorwasserstoff; man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. wasserfreier Borsäure (oder 2 Thln. geschmolzenem Borax) und 2 Thln. Flussspath mit 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem passenden Glasgefässe; es bildet sich hier:



$$3\,CaF + BO_3 + 3\,(HO\,.\,SO_3) = 3\,CaO\,.\,SO_3 + 3\,HO + BF_3.$$

Das so erhaltene Fluorborgas ist aber nicht ganz rein, es enthält immer etwas durch Zersetzung der Glasgefässe gebildetes Fluorsilicium beigemengt, zugleich wird auch ein Theil des Borfluorids durch das vorhandene Wasser zersetzt unter Bildung von Fluorwasserstoff und Borsäure (s. unten).

Das Borfluorid ist ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem, dem Fluorsilicium ähnlichen Geruch, sein specif. Gewicht ist 2,37 (Davy) oder 2,31 (Dumas); 1 Volumen des Gases enthält $1^1/_2$ Vol. Fluor und $^1/_4$ Vol. Bor, wonach sein specif. Gewicht sich zu 2,3 berechnet. Das Gas ist sauer, es röthet Lackmus, raucht an feuchter Luft und wirkt auf organische Körper ätzend und verkohlend wie Schwefelsäure; Glas greift es nicht an. Weder durch Glühhitze noch durch den elektrischen Funken wird es zersetzt. Wasser löst etwa sein 700faches Volumen von diesem Gase unter starker Wärmeentwickelung und unter Volumsvermehrung, wobei sich eine ölige an der Luft rauchende Flüssigkeit bildet von 1,77 specifischem Gewicht, welche beim Kochen $^1/_5$ des aufgelösten Gases verliert, während der Rückstand, eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure und Borsäure, die Fluorborsäure, $= 3\,HF\,.\,BO_3$ (s. S. 278) unverändert überdestillirt werden kann.

Wird Wasser unvollständig mit Borfluorid gesättigt, so wird die Flüssigkeit stark sauer und es scheidet sich beim Erkalten oder bei längerem Stehen Borsäure ab, während in Lösung Bor-Fluorwasserstoffsäure (s. d. S. 279) bleibt $= HF\,.\,BF_3$.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das 50fache Volumen an Fluorborgas und wird dadurch dick und schwerflüssig; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann Borsäure ab.

Werden Kalium, Natrium oder die Erdalkalimetalle in Fluorbor gelinde erhitzt, so überziehen die Metalle sich mit einer schwärzlichen Kruste, die beim Glühen bald berstet, worauf die Metalle unter lebhafter Lichtentwickelung verbrennen, es bildet sich ein Metall-Borfluorid unter Abscheidung von Bor. Eisen wirkt selbst bei Hellrothglühhitze nicht auf das Fluorbor ein.

Gebrannter Kalk absorbirt das Fluorborgas besonders leicht beim Erhitzen, es bildet sich ein schmelzbares Gemenge von Calcium, Borfluorid und borsaurem Kalk.

Trockenes Ammoniakgas verbindet sich mit Borfluorid in mehrfachen Verhältnissen; gleiche Volume der Körper bilden einen

festen, weissen, undurchsichtigen, ohne Zersetzung flüchtigen Körper $BF_3 . NH_3$, der in Berührung mit Wasser zerfällt in Ammoniumborfluorid und borsaures Salz. Die erste Verbindung nimmt noch 1 Vol. Ammoniak auf und bildet eine flüssige Verbindung $BF_3 . 2\,NH_3$, welche durch Zutritt von mehr Ammoniak noch eine andere flüssige Verbindung $BF_3 . 3\,NH_3$ bildet. Die beiden letzteren Verbindungen werden beim Aussetzen an die Luft oder beim Erhitzen unter Verlust von Ammoniak fest und gehen dabei in die erstere Verbindung wieder über. Nach Kuhlmann verbindet Fluorbor sich mit Stickoxyd, mit salpetriger Säure, mit Untersalpetersäure und mit Salpetersäure.

Fluorborsäure.

Dreifach-flusssaure Borsäure. Ein Oxyfluorid oder eine Doppelverbindung von Borsäure mit Fluorwasserstoff, $HO . BO_3 + 3\,HF$. Diese Säure ist von Gay-Lussac und Thénard bei Untersuchung des Fluorborons entdeckt, dann von Berzelius genauer untersucht. Die Verbindung bildet sich aus Fluorboron und Wasser, oder wenn Flusssäure und Borsäure mit etwas Wasser zusammengebracht werden.

Zur Darstellung der Fluorborsäure wird Fluorborgas durch ein Gasentwickelungsrohr in Wasser bis zur Sättigung geleitet, mit der Vorsicht, dass das Gasrohr unter Quecksilber, welches den Boden des wasserhaltenden Gefässes bedeckt, mündet, weil sonst wegen der raschen Absorption das Wasser zurücksteigen könnte. Da die Absorption hier unter starker Wärmeentwicklung erfolgt, so ist eine Abkühlung mit Eis nothwendig.

Die einfachste Art die Fluorborsäure darzustellen ist die, dass man Flusssäure in einen Platintiegel bringt und unter Abkühlung Borsäure in kleinen Portionen zusetzt, so lange sie sich löst, aber unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben. Die Flüssigkeit wird dann zuerst im Wasserbad abgedampft und später bei aufgelegtem Deckel über der Spirituslampe zum schwachen Sieden erhitzt, bis sich die hervorkommenden Dämpfe an der Luft zu einem dichten Rauch condensiren, worauf man den Tiegel unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure erkalten lässt (Berzelius).

Endlich wird die Fluorborsäure auch erhalten, wenn man ein Gemenge von 10 Thln. Flussspath und $8^1/_2$ krystallisirtem Borax zusammenschmilzt, die Masse dann feingepulvert in einer Glasretorte mit $16^2/_3$ Thle. concentrirter Schwefelsäure destillirt, so lange etwas übergeht. Hierbei wird aber ein Product erhalten, das auch etwas Kieselsäure aus dem Destillationsgefäss enthält.

Die Fluorborsäure, durch vollständiges Sättigen von Wasser mit Fluorboron erhalten, hat ein specifisches Gewicht von 1,77 und enthält fast reine wasserfreie Säure: $BO_3 . 3\,HF$. Wird diese Flüssigkeit erwärmt, so entweicht Fluorborgas, etwa $^1/_5$ der ursprünglich aufgenommenen Quantität, und man erhält eine Flüssigkeit von 1,584 specif. Gewicht, wie sie auch durch Auflösen von Borsäure in wässeriger Flusssäure und Concentriren erhalten wird. Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $HO . BO_3 . 3\,HF$. Diese Säure ist dickflüssig und gleicht im Aeussern dem Vitriolöl, sie raucht an der Luft und lässt sich unverändert destilliren, ihr Siedepunkt liegt weit über 100° C., sie wirkt in hohem Grade ätzend, verkohlt die organischen Körper, den Alkohol verwandelt sie in Aether. Mit Wasser verdünnt, wird sie zersetzt, indem

sich unter Abscheidung des vierten Theils der Borsäure Borfluorwasserstoffsäure bildet.

Die Fluorborsäure giebt mit Basen Salze, welche die Elemente von borsaurem Metalloxyd und Metallfluorid enthalten, $RO . BO_3 . 3 RF$; diese Doppelverbindungen werden auch erhalten, wenn man die borsauren Salze und die Fluormetalle in den betreffenden Gewichtsverhältnissen in Lösung zusammenbringt und die Lösung verdunsten lässt. Nur wenige dieser Verbindungen sind beschrieben.

Das borsaure Natron-Natriumfluorid oder Fluorborsaure Natron, $NaO . BO_3 + 3 NaF +$ aq., wird durch Verdunsten einer Lösung von 1 Aeq. neutralem borsaurem Natron und 3 Aeq. Fluornatrium in gelinder Wärme erhalten. Das Salz krystallisirt in kleinen rechtwinkligen Prismen mit schief abgestumpfter Endfläche; es reagirt alkalisch. Die Krystalle werden bei 40° C. durch Wasserverlust weiss ohne zu zerfallen; sie schmelzen beim stärkeren Erhitzen ohne sich bedeutend aufzublähen. Beim raschen Erkalten giebt die geschmolzene Masse ein klares Glas; beim langsamen Erkalten wird sie aber trübe durch Ausscheidung von Fluornatrium, welches beim Behandeln mit kaltem Wasser dann ungelöst bleibt; während beim Lösen in siedendem Wasser alles sich löst unter Regeneriren des Doppelsalzes. An diese Verbindung schliesst sich auch das Doppelsalz aus zweifach-borsaurem Natron mit Fluornatrium, $NaO . BO_3 + HO . BO_3 + 6 NaF + 20$ aq., welches sich als eine Doppelverbindung des vorigen Salzes mit Borsäure-Fluornatrium betrachten lässt $= (NaO . BO_3 + 3 NaF) + (HO . BO_3 + 3 NaF) + 20$ aq. Das Salz wird in analoger Weise wie das vorige dargestellt, durch gleichzeitiges Lösen von 1 Aeq. Borax und 6 Aeq. Fluornatrium und langsames Verdunsten der Lösung; es krystallisirt in kleinen rechtwinkligen vierseitigen Prismen, welche schon bei 40° C. Wasser verlieren, und dadurch weiss werden; sie schmelzen bei höherer Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden; beim langsamen Erkalten werden sie durch Abscheidung von Fluornatrium trübe. *Fe.*

Borfluorwasserstoff, Borfluorwasserstoffsäure, Borflusssäure, vierfach-flusssaure Borsäure (L. Gmelin). Dieses dem Borsäurehydrat entsprechende Fluorid ist von Berzelius dargestellt und untersucht. Seine Formel $= HF . BF_3$. Gmelin giebt ihm unter Zurechnung von 3 Aeq. Wasser die Formel $BO_3 . 4 HF$ und daher den Namen vierfach-flusssaure Borsäure. Das Fluorid entsteht, wenn Boronfluorid mit überschüssigem Wasser zusammenkommt. Leitet man das Gas nur so lange in das Wasser, bis dieses stark sauer ist, so scheidet sich bei niedriger Temperatur $^1/_4$ des Bors als Borsäure ab, während die Flüssigkeit eine Auflösung von Borfluorwasserstoffsäure ist:



$$4 BF_3 + 4 HO = 3 (HF . BF_3) + HO . BO_3.$$

Diese Doppelsäure wird auch erhalten durch Auflösen von krystallisirter Borsäure in künstlich abgekühlter mässig starker Flusssäure bis zur Sättigung bei der niedrigen Temperatur.

Die Borfluorwasserstoffsäure ist nur im verdünnten Zustande bekannt; sie im wasserfreien Zustande aus Borfluorid und wasserfreier Flusssäure darzustellen, scheint nicht versucht zu sein. Beim Concen-

triren der wässerigen Lösung wird sie zersetzt, indem sich Fluorwasserstoff und Fluorborsäure bildet.



$$HF.BF_3 + 3\,HO = HF + BO_3.3\,HF.$$

Wird die Borflusssäure mit Borsäure zusammengebracht, so löst sie bei der Concentration diese auf und geht in Fluorborsäure über. Im verdünnten Zustande greift die Borflusssäure das Glas nicht an; wird sie in Glasgefässen abgedampft, so wirkt aber die sich bildende Flusssäure alsbald auf das Glas ein; wird der verdünnten Säure beim Abdampfen Borsäure zugemischt, so wird bei der Concentration in Glas dieses nicht angegriffen, weil sich hier Fluorborsäure bildet. Die Borfluorwasserstoffsäure ist eine starke Säure, sie verbindet sich selbst mit den schwächsten Basen unter Abscheidung von Wasser zu den

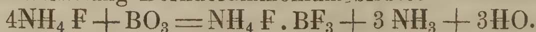
Metallborfluoriden, Fluorbormetallen oder Fluorboronsalzen $= RF.BF_3$, Doppelfluoriden, welche den neutralen borsauren Salzen in der Zusammensetzung entsprechen. Diese Fluorbormetalle, welche hauptsächlich von Berzelius dargestellt und untersucht sind, bilden sich ausser durch Zersetzung der Borfluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden auch beim Zusammenbringen von Fluorborongas oder von wässeriger Fluorborsäure mit Fluormetallen, oder durch Auflösen eines Fluormetalls mit Borsäure in wässeriger Flusssäure. Auch selbst wenn Fluormetalle mit Borsäure allein zusammengebracht werden, entstehen mitunter diese Boronfluoridmetalle; wenn daher Fluorkalium mit Borsäure vermischt wird, so zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass eine ursprünglich neutrale oder selbst saure Lösung alkalisch wird.

Die meisten Fluorboronmetalle sind in Wasser löslich, und werden durch Verdampfen der Lösung zum Theil krystallisirt erhalten; beim Glühen für sich zerfallen sie in entweichendes Fluorborongas und zurückbleibende Fluormetalle. Mit Schwefelsäure destillirt, geben sie Borfluoridgas und wässerige Borfluorwasserstoffsäure. Die Borfluormetalle werden meistens beim Erhitzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien nicht zerlegt.

Aluminiumborfluorid. Wird Thonerdehydrat in überschüssiger Borfluorwasserstoffsäure gelöst, so krystallisirt das Borfluoraluminium beim langsamen Abdampfen; die Krystalle lösen sich in Wasser nur auf Zusatz von freier Säure.

Wird die Lösung von Borfluornatrium mit Chloraluminium versetzt, so fällt ein basisches Aluminiumborfluorid nieder, welches beim Glühen zerfällt in Fluorborsäure und borsaure Thonerde.

Ammoniumborfluorid: $NH_4F.BF_3$. Die Verbindung wird auf trockenem Wege erhalten durch Sublimation eines Gemenges von Kaliumborfluorid mit Salmiak; am leichtesten auf nassem Wege durch Auflösen von Borsäure in gelöstem Fluorammonium, wobei sich unter Ammoniakentwickelung Borfluorammonium bildet:



$$4NH_4F + BO_3 = NH_4F.BF_3 + 3\,NH_3 + 3HO.$$

Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Salz in sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es schmeckt wie Salmiak, löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; es röthet Lackmus; greift Glas nicht an. Es löst sich in wässerigem Ammoniak, krystallisirt beim Abdampfen unverändert; beim Erhitzen sublimirt es, mit Zurücklassung von Borsäure wenn diese beigemengt war, und bildet, wo es stärker erhitzt war, eine halbgeschmolzene durchscheinende Masse.

Bariumborfluorid: $BaF.BF_3 + HO$. Das Salz wird dargestellt durch Sättigen von Borfluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryt, so lange dieser sich löst, und unter Vermeidung eines Ueberschusses, weil sich sonst Fluorbarium und Borsäure bildet. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in Krystallen ab, nachdem zuerst etwa beigemengte Borsäure auskrystallisirt ist. Beim Abkühlen einer warmen Lösung bildet das Salz lange Nadeln; beim langsamen Verdampfen in der Wärme scheidet es sich ab in glatten rechtwinkligen Prismen, die häufig treppenförmig wie Kochsalzkrystalle erscheinen. Das Salz reagirt sauer, schmeckt aber nicht sauer, sondern wie Barytsalze, es löst sich leicht in Wasser, und zerfliesst schon an feuchter Luft; Alkohol zersetzt es und löst ein saures Salz unter Abscheidung eines weissen Pulvers. Bei 40° C. verwittern die Krystalle und werden trübe; bei stärkerem Erhitzen wird das Salz zersetzt, zuerst verdampft Borfluorsäure und danach Fluorborongas, während Fluorbarium zurückbleibt.

Bleiborfluorid: $PbF.BF_3$. Das Salz wird wie das Barytsalz erhalten durch Sättigen von Borfluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, so lange sich dieses noch löst. Beim freiwilligen Verdampfen krystallisirt das Salz schwierig in vierseitigen Prismen, dem Bariumsalz ähnlich; aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung schiesst es in langen Prismen an. Das Salz schmeckt zuerst süsslich, hinterher säuerlich zusammenziehend; von Wasser wie von Alkohol wird es nur theilweise gelöst unter Zersetzung und Abscheidung eines weissen basischen Pulvers.

Beim Erhitzen von Bleiborfluorid mit Bleioxyd soll sich eine leicht schmelzbare basische Verbindung bilden, deren Lösung in Wasser sich durch die Kohlensäure der Luft trübt.

Calciumborfluorid. Wird kohlensaurer Kalk in überschüssiger Borfluorwasserstoffsäure, oder wird auf nassem Wege dargestelltes Fluorcalcium in Fluorborsäure gelöst, so scheidet sich beim Abdampfen das Calciumborfluorid ab als eine gelatinöse Masse, nach dem Eintrocknen ein weisses Pulver gebend, welches Lackmus röthet und von Wasser, besonders von heissem, zersetzt wird, indem ein basisches Salz unlöslich zurückbleibt.

Kaliumborfluorid: $KF.BF_3$. Das Salz bildet sich aus Fluorkalium auf Zusatz von Borsäure, ähnlich wie die Ammoniumverbindung. Zu seiner Darstellung löst man 1 Aeq. krystallisirte Borsäure (62 Thle.) und 1 Aeq. kohlensaures Kali (69 Thle.) in überschüssiger Flusssäure, und dampft ab, wobei nur diese Verbindung sich bildet. Oder man versetzt wässerige Borfluorwasserstoffsäure mit irgend einem löslichen Kalisalz, wobei sich Fluorborkalium als ein durchsichtiger gallertartiger Niederschlag abscheidet, der in der Flüssigkeit bei Gegenwart von überschüssiger Säure bei auffallendem Licht in Regenbogenfarben spielt. Das gefällte Salz knirscht im feuchten Zustande beim Drücken wie Stärkmehl, trocken ist es ein weisses Pulver; aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in wasserfreien glänzenden sechsseitigen Säulen; es schmeckt schwach bitterlich, röthet nicht Lackmus, löst sich in 70 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser. Auch in kochendem Weingeist löst es sich, beim Erkalten herauskrystallisirend. In reinen und kohlensauren wässerigen Alkalien löst sich das Borfluorkalium nicht leichter als in Wasser, beim Abdampfen scheidet es sich unverändert

ab; Ammoniak verändert es nicht, aber scheidet Kieselerde ab, wenn es Kaliumsiliciumfluorid beigemengt enthielt, so dass es in dieser Weise davon gereinigt werden kann. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Kaliumborfluorid schwierig und nur allmälig beim Erhitzen damit. Für sich erhitzt schmilzt das Borfluorkalium zuerst, bei stärkerem Erhitzen entweicht Fluorboron, und wenn das Salz nicht ganz wasserfrei war, auch etwas Fluorborsäure, während nach anhaltendem und starkem Erhitzen Fluorkalium zurückbleibt.

Kupferborfluorid, $CuF . BF_3$, wird erhalten beim Fällen der gelösten Bariumverbindung mit der äquivalenten Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Abdampfen des Filtrats bei gelinder Wärme; aus der syrupdicken Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Kupferverbindung in hellblauen Nadeln, die an der Luft bald feucht werden.

Lithiumborfluorid: $LiF . BF_3$. Beim Fällen von Bariumborfluorid mit schwefelsaurem Lithiumoxyd scheidet sich beim Abdampfen des Filtrats bei 40° C. das Fluorborlithium in grossen säulenförmigen Krystallen ab, welche bitterlich und etwas sauer schmecken und an der Luft zerfliessen, wobei sich dann schwerlösliche rhomboëdrische, nicht weiter untersuchte Krystalle abscheiden.

Magnesiumborfluorid ist ein leicht lösliches Salz, das beim Verdampfen in gelinder Wärme in grossen Prismen krystallisirt; es schmeckt bitter wie die Magnesiasalze überhaupt.

Natriumborfluorid, $NaF . BF_3$, wird leicht aus Fluornatrium und Borfluorwasserstoffsäure durch Lösen und Abdampfen erhalten. Es schiesst beim langsamen Erkalten der gesättigten Lösung in durchsichtigen, kurzen rechtwinkligen vierseitigen Säulen; es schmeckt bitterlich und etwas sauer. Es löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist; die Lösung röthet Lackmus. Die Krystalle sind wasserfrei; sie schmelzen beim Erhitzen vor dem Glühen, werden aber erst durch anhaltendes Glühen zersetzt in Fluorborongas und Fluornatrium.

Yttriumborfluorid bildet sich beim Auflösen von Yttererde in überschüssiger Borfluorwasserstoffsäure und krystallisirt beim Abdampfen; es löst sich nur bei Gegenwart freier Säure in Wasser.

Zinkborfluorid: $ZnF . BF_3$. Zink löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Borfluorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung; wird die so erhaltene Lösung bis zur Syrupsdicke verdampft, so gesteht sie in der Kälte zu einer festen an der Luft zerfliessenden Masse. *Fe.*

Borjodür, Jodbor oder Jodboron, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit dargestellt. Nach Wöhler und Deville bildet sich bei Einwirkung von Jod auf Bor bei hoher Temperatur ein Product, welches vielleicht ein Boronoxyjodür ist. Bor zersetzt das Jodsilber wenigstens noch nicht bei einer über der Schmelzhitze des Silbers liegenden Temperatur. Nach Inglis bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Borsäure mit Kohle im Joddampf ein wenig eines gelben Sublimats, das aber nicht näher untersucht ist. *Fe.*

Bormetalle, Boronmetalle. Das Bor verbindet sich wohl ähnlich wie Kohlenstoff oder Silicium mit Metallen, und ertheilt ihnen wahrscheinlich charakteristische Eigenschaften; bis jetzt ist nur sehr wenig von diesen Boronmetallen mit Sicherheit bekannt.

Bor-Eisen sollte nach Lassaigne durch Glühen von borsau-

rem Eisenoxyd in Wasserstoffgas erhalten werden; nach Arfvedson ist das Product nur ein Gemenge von Borsäure mit metallischem Eisen. L. Gmelin glaubte früher, dass die beim Weissglühen von Eisenfeile mit $^1/_{10}$ wasserfreier Borsäure erhaltenen zusammengebackenen Massen Boreisen enthalten, welche Ansicht er später verwarf. Es ist daher Boreisen noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Bor-Kalium bildet sich nach Davy beim Erhitzen von Bor mit Kalium ohne Feuererscheinung, es ist nach ihm eine graue metallische Masse, die in Berührung mit Wasser Kali und Borwasserstoffgas giebt. Nach Gay-Lussac und Thénard ist das Product nur ein Gemenge beider Elemente.

Bor-Kalium-Eisen. In der Weissglühhitze sollen diese drei Stoffe sich zu einer schwärzlichen metallisch-glänzenden Masse vereinigen, welche die Elektricität leitet, in Wasser schwach aufbraust, und mit wässeriger Salzsäure Eisenchlorür und Borsäure giebt (Davy).

Bor-Platin ist das einzige mit Sicherheit genauer bekannte Bormetall, welches zuerst von Descotils [1]) dargestellt, in neuester Zeit von Martius [2]) untersucht ist. Bor-Platin bildet sich leicht wenn Bor, gleichgültig ob krystallinisch, graphitartig oder amorph, auf Platinblech vor dem Löthrohr erhitzt wird; es bildet sich sogleich leichtschmelzbares Bor-Platin, und das Platin wird daher schnell durchlöchert. Bor-Platin bildet sich auch, wenn Platin mit Borsäure und Kohle im Gebläsefeuer zusammen geschmolzen wird (Descotils). Zur Darstellung der Verbindung schmilzt Martius Platinschwamm mit Bor unter einer Decke von Borax zusammen; man erhält so eine Verbindung in einzelnen Kügelchen, welche von neuem mit etwas Bor unter Borax zusammen geschmolzen einen wohlgeflossenen Regulus geben, in der Farbe dem Platin gleich, an dem in einer Vertiefung treppenförmige Würfelkrystallisation bemerkbar war. Die Legirung enthielt 91,8 Platin auf 8,2 Bor, was nahe der Formel PtB entspricht (wonach sie 90 Platin auf 10 Bor enthalten sollte), sie hat ein specif. Gewicht = 17,32, ist spröde, lässt sich pulvern und zeigt beim Zerschlagen einen blättrig krystallinischen Bruch. Sie löst sich in Königswasser unter Bildung von Platinchlorid und Borsäure. *Fe.*

Borneen, flüssiger Borneocamphor, Camphoröl, *Oil-camphor.* Ein zu den Camphenen gehörender Kohlenwasserstoff; Formel $C_{20}H_{16}$, also isomer mit dem Terpentinöl. Das Borneen macht den Hauptbestandtheil des Camphoröls aus (Pelouze [3]); es bildet sich bei Zersetzung des Borneocamphors, Borneols mittelst wasserfreier Phosphorsäure, und findet sich im Valerianöl (Gerhardt [4]), wenigstens stimmen diese beiden Kohlenwasserstoffe in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Borneen des Camphoröls überein. Nach Brandes [5]) wäre auch in dem aus Lorbeeren durch Destillation mit Wasser dargestellten Oel Borneen enthalten, eine Annahme, welche aber noch nicht erwiesen ist.

Ob der im Krappfuselöl enthaltene Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung nach Jeanjean [6]) auch $C_{20}H_{16}$ ist, und der auch bei

---

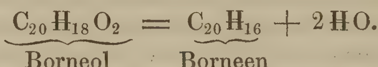
[1]) Annal. de chim. [1.] T. LXVII, p. 88. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 81. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XI, p. 365; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 327. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. VII, p. 275; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 49. — [5]) Archiv f. Pharm. Bd. XXII, S. 160.
[6]) Compt. rend. T. XLII, p. 857; Chem. Centralbl. 1856, S. 575.

160° C. siedet, überhaupt mit Borneen identisch ist, worauf das gleichzeitige Vorkommen von Borneol schliessen lässt, muss durch weitere Untersuchung festgestellt werden.

Der flüssige Borneocamphor, das sogenannte Camphoröl, findet sich neben dem festen Borneocamphor (s. d. Art.) in dem Stamm von *Dryobalanops camphora*, und zwar hauptsächlich in jüngeren Bäumen; man erhält es auf Sumatra und Borneo, indem in die Camphorbäume 14 bis 18 Fuss vom Boden mit der Axt tiefe bis in den Kern des Stammes dringende Einschnitte gemacht werden, worauf das Oel, wenn es vorhanden ist, bald ausfliesst (Martius [1]).

Das rohe so erhaltene Camphoröl, welches im Orient als Einreibung gegen rheumatische Leiden seit langer Zeit benutzt wird, kommt selten und, wie es scheint, von verschiedener Beschaffenheit in den Handel, es ist gelb, mehr oder weniger durchsichtig, riecht, nach Martius, camphorartig dem Cajeputöl ähnlich, nach Pelouze mehr terpentinölartig, schmeckt brennend gewürzhaft; bewirkt im Schlunde bei geschlossenem Mund ein Gefühl von Wärme; bei Einziehen von Luft durch den Mund macht es ein Gefühl von Kälte, ist leichter als Wasser. Das von Martius untersuchte Camphoröl von 0,945 specif. Gewicht enthielt ziemlich viel festen Borneocamphor gelöst, der sich schon beim Erkalten auf — 8° bis — 10° C. zum grossen Theil abscheidet, von dem es jedoch auch durch wiederholte Rectification kaum vollständig getrennt wird, daher Martius und Ricker das reine Camphoröl für sauerstoffhaltig hielten und ihm die Formel $C_{20}H_{16}O$ geben. Das von Pelouze untersuchte Oel enthielt nur etwa 5 bis 6 Proc. eines eigenthümlichen, nicht flüchtigen Harzes gelöst, so dass beim Destilliren reiner Kohlenwasserstoff überdestillirt.

Aus dem festen Borneocamphor, dem Borneol, wird das Borneen durch Destillation desselben mit wasserfreier Phosphorsäure oder Zinkchlorid erhalten, welche Körper ihm die Elemente des Wassers entziehen:



$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_2}_{\text{Borneol}} = \underbrace{C_{20}H_{16}}_{\text{Borneen}} + 2HO.$$

Bei der fractionirten Rectification des rohen ätherischen Valerianöls für sich enthalten die ersten Portionen des Destillats hauptsächlich Borneen, immer aber gemengt mit einem sauerstoffhaltenden Oel, welches letztere nur durch Rectificiren über schmelzendem Kalihydrat vollständig von dem Kohlenwasserstoff getrennt werden kann.

Das reine Borneen ist ein dünnflüssiges farbloses oder gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch, dem Terpentinöl ähnlich, doch angenehmer, es hat ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen, ist leichter als Wasser (das aus dem rohen Camphoröl erhaltene, noch Borneol haltende Destillat hat ein specif. Gewicht von 0,91), es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Gegen fette und ätherische Oele, gegen Harze und andere Körper verhält es sich in Bezug auf Lösungsfähigkeit ähnlich dem Terpentinöl. Das Borneen siedet bei 165° C. (Pelouze); das aus dem Valerianöl dargestellte bei 160° C., das specif. Gewicht des Dampfes ist 4,6 (entsprechend 4 Vol. auf 1 Aeq.) (Gerhardt). Das Oel polarisirt nach

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 60.

links wie französisches Terpentinöl, aber ungleich stärker (Biot). Ob der aus Krappfuselöl dargestellte Kohlenwasserstoff das gleiche Rotationsvermögen zeigt, scheint nicht untersucht zu sein.

Das ganz reine Borneen verhält sich gegen Sauerstoff verschieden von dem unreinen aus Camphoröl dargestellten Kohlenwasserstoff. Der letztere nimmt an der Luft, wie andere ätherische Oele, unter Verdickung nach und nach Sauerstoff auf und verwandelt sich, nach Pelouze, ohne Bildung von Kohlensäure in ein Product $C_{20}H_{16}O_4$; das reine Borneen verändert sich, nach Gerhardt, an der Luft nicht.

Salpetersäure zersetzt das Borneen; nach Martius und Ricker und Macfarlane bildet sich hierbei gewöhnlicher Laurineencamphor, der bei weiterer Einwirkung der Säure auch in Camphorsäure übergeht. Nach Gerhardt bildet sich nur dann Camphor, wenn das Oel noch Borneol beigemengt enthielt, durch Oxydation des letzteren allein.

Ueberschüssiges Brom verdickt das Borneen und zersetzt es unter Entwickelung von Bromwasserstoff.

Schmelzendes Kalihydrat verändert es nicht; bleibt das Oel aber längere Zeit mit wässeriger Kalilauge in Berührung, so bildet sich, indem die Elemente des Wassers aufgenommen werden, krystallinischer Borneocamphor, der durch Destillation abgeschieden werden kann. Leichter und schneller erfolgt die Umwandlung, wenn Borneen und Kalihydrat in wässerigem Alkohol gelöst auf einander einwirken; das feste Borneol scheidet sich hier auf Zusatz von Wasser ab.

Das Borneen verbindet sich mit Chlorwasserstoffgas, von dem es gerade so viel aufnimmt wie das Terpentinöl, zu einer krystallinischen Verbindung (Pelouze). *Fe.*

Borneocamphor, Borneol, von Gerhardt, Barascamphor. Ein dem gewöhnlichen Camphor (Laurineencamphor) ähnlicher Körper. Formel $C_{20}H_{18}O_2$. Zuerst (1840) von Pelouze[1]), später auch von Gerhardt untersucht. Er findet sich fertig gebildet in den Stämmen des auf Borneo und Sumatra wachsenden Camphorbaums, *Dryobalanops camphora*, und bildet sich, nach Gerhardt[2]), aus dem Borneen beim Behandeln desselben mit wässerigem Kali.

Der in Indien sehr hoch geschätzte Barascamphor findet sich in den Höhlungen der Stämme von *Dryobalanops camphora* vorzugsweise bei alten Bäumen; er findet sich in denselben in Massen bis zu der Dicke eines Mannesarms und wird nach dem Fällen gesammelt. Der Borneocamphor kommt im Mutterlande in verschiedenen Sorten vor, die mit einander gemischt den Camphor des Handels geben. Die beste Sorte erhält man zu Baras auf Sumatra, weshalb diese Sorte als Barascamphor benannt ist. Der Borneocamphor wird viel höher bezahlt als gewöhnlicher oder Japancamphor (Martius[3]).

Aus dem Borneen wird das Borneol erhalten, indem man das Oel mit wässeriger Kalilauge, am besten unter Zusatz von Alkohol, um es zu lösen, längere Zeit digerirt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der feste Camphor ab, der sich hier aus dem Borneen durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet hat (Gerhardt).

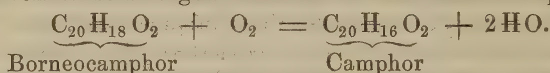
---

[1]) Compt. rend. T. XI, p. 365; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 326.
[2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. VII, p. 286; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 34. — [3]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 61.

Der feste Borneocamphor kommt in kleinen weissen durchsichtigen leicht zerbrechlichen Krystallen vor, meistens Bruchstücke von sechsseitigen Prismen, welche dem rhomboëdrischen System anzugehören scheinen. Er riecht dem gewöhnlichen Camphor ähnlich, doch erinnert sein Geruch zugleich an Pfeffer, sein Geschmack ist brennend wie der von ätherischen Oelen. Er ist leichter als Wasser, löst sich darin nur in sehr geringer Menge, zeigt aber dabei das Rotiren wie gewöhnlicher Camphor; in Alkohol oder Aether ist er leicht löslich; die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab wie gewöhnlicher Camphor, aber weniger stark (Biot).

Der Borneocamphor schmilzt bei 198°C., er siedet bei 212°C. und verflüchtigt sich dabei vollständig und ohne Zersetzung. Das specif. Gewicht des Dampfes ist 5,3 (entsprechend einer Verdichtung auf 4 Vol.).

Mit Chlorwasserstoffgas verbindet das Borneol sich ohne flüssig zu werden; die Verbindung wird beim Erwärmen wieder zersetzt. Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig auf den Borneocamphor ein, beim Erwärmen oxydirt sie ihn aber und verwandelt ihn unter gleichzeitiger Bildung von Wasser in gewöhnlichen oder Laurineencamphor:



$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_2}_{\text{Borneocamphor}} + O_2 = \underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Camphor}} + 2HO.$$

Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem Borneol die Elemente des Wassers und verwandelt es dadurch in Borneen ($C_{20}H_{16}$) s. d. Art.

Der feste Borneocamphor soll von den Chinesen oft sehr hoch bezahlt und bei ihnen als Aphrodisiacum benutzt werden.

Linksdrehender Borneocamphor. Bei der Rectification des Fuselöls, welches aus dem aus den Krappwurzeln durch Gährung dargestellten Weingeist abgeschieden wird, bildet sich beim Erhitzen des Rückstandes über 230° C. ein weisses Sublimat; wird dieses durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, so zeigt es die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$, so wie die meisten physikalischen und die wesentlichen chemischen Eigenschaften des Borneocamphors; seine Auflösung in Alkohol polarisirt aber links; dieser Borneocamphor mit Salpetersäure erhitzt bildet einen Camphor $C_{20}H_{16}O_2$, der daher die Zusammensetzung des gewöhnlichen Laurineencamphors und auch dessen Eigenschaften zeigt, nur polarisirt seine alkoholische Lösung so stark links, wie die des gewöhnlichen Camphors den Lichtstrahl rechts ablenkt; wurden 10 Grm. Krappfuselölcamphor mit 12 Grm. Salpetersäure oxydirt, und die Masse dann in 50 C. C. Alkohol gelöst, so ist das Rotationsvermögen der Flüssigkeit nach Biot'scher Bezeichnung $[\alpha] = -47^0,3$, während es bei einer gleich starken Lösung von gewöhnlichem Camphor $= + 47^0,3$ ist; mischt man beide Lösungen zu gleichen Volumen zusammen, so ist die Ablenkung der Flüssigkeit $= 0$. Mit Phosphorsäure oder Zinkchlorid destillirt, giebt dieser Camphor des Krappfuselöls einen Kohlenwasserstoff, der ähnlich dem Bergamott- und Citronöl riecht (Jeanjean[1]). Darnach hat man wie beim Asparagin, bei Aepfelsäure und anderen Körpern vielleicht ein rechtsdrehendes und ein linksdrehendes Borneol zu unterscheiden. *Fe.*

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 857; T. XLIII, p. 103; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 204; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 94; Chem. Centralbl. 1856, S. 575 u. 672.

Borneol s. Borneocamphor.

Bornit s. Buntkupferkies und Tetradymit.

Borocalcit, Hydroborocalcite, Hayesénite, Hayesit, *Borate of Lime*, findet sich in weissen Massen, welche aus faserigen seidenglänzenden Kryställchen zusammengesetzt sind, in den Ebenen von Iquique in Peru, enthält nach Hayes[1]) Borsäure, Kalk und Wasser, der Formel $CaO.BO_3 + 6HO.BO_3$ entsprechend. Auch finden sich daselbst Gemenge desselben. Ein in den Lagunen von Toscana als Incrustat vorkommendes Salz enthält, nach Bechi[2]), dieselben Bestandtheile in anderen Verhältnissen und gehört wohl nicht zum Borocalcit. *K.*

Boron, Boronverbindungen, syn. Bor und Borverbindungen.

Boronatrocalcit, Hydroboracit, Hayesine, Hydroborocalcit, ein dem Borocalcit verwandtes und wie dieses vorkommendes Mineral von Iquique in Peru, wurde von Ulex[3]) und von C. Rammelsberg[4]) untersucht, und unterscheidet sich bei gleicher Formel nur durch 6 bis 9 Proc. stellvertretenden Natrons von dem Borocalcit. Damit stimmt auch nahezu A. Dick's[5]) Analyse. Abweichungen in den Analysen sind durch Beimengung bedingt, zu welchen Gemengen ein von Lecanu[6]) analysirtes Salz von da gehören mag. Neuerdings lieferten Haw[7]) und Helbig[8]) Analysen davon. *K.*

Borsäure, Boraxsäure, Boronsäure, Sedativsalz, *Acidum boracium*, *Acidum boricum*, *Sal sedativum Hombergi*, *Sal narcoticum vitrioli*. Die im Borax enthaltene Säure, im wasserfreien Zustande = BO_3; die krystallisirte wasserhaltende Säure = $3HO.BO_3$; bei 100° C. getrocknet = $3HO.2BO_3$. Früher ward das Aequivalentgewicht der Säure zuweilen doppelt so hoch genommen, und die wasserfreie Verbindung als BO_6 oder B_2O_6 bezeichnet (s. unter Borsaure Salze).

Die Abscheidung der Borsäure aus dem Borax ward 1702 zuerst von Homberg beschrieben, und die Säure nach ihm *Sal sedativum* benannt; sie erhielt später den Namen Boraxsäure; Gay-Lussac und Thénard, und gleichzeitig H. Davy, gelang es (1808) die Borsäure zu zerlegen, worauf später Berzelius die wahre Zusammensetzung derselben ermittelte. Die Säure findet sich frei in vulcanischen Gegenden, auf der Insel Vulcano, an mehreren Orten in Toscana; sie findet sich hier, durch Wasserdämpfe aus dem Inneren der Erde emporgerissen, theils in fester Form in der Nähe heisser Quellen auswitternd (so namentlich in der Nähe von Siena bei Sasso, wonach die natürliche Borsäure den mineralogischen Namen Sassolin erhalten hat), theils in dem Wasser der von Dämpfen gebildeten heissen Quellen und kleinen Sümpfe (*Lagoni*, Lagunen) aufgelöst. Geringere Men-

---

[1]) Americ. Journ. T. XVIII, p. 95. — [2]) Americ. Journ. T. XVII, p. 129. [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 779. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 301. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 504. — [6]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 580. — [7]) N. phil. Journ. Bd. VI, S. 54. — [8]) Chem. Centralbl. Bd. III, S. 584.

gen von Borsäure sind in neuester Zeit im Kochbrunnen in Wiesbaden, im Jodwasser von Krankenheil bei Tölz (Fresenius), der Kaiserquelle in Aachen (Wildenstein), in der Mutterlauge der Saline in Bex (Baup), in vielen Schwefelwässern: von Olette (Bouis), von Barèges, Bagnères de Luchon Bonnes, u. m. a., im Wasser von Vichy (Filhol), von Salzmatt im Departement des Oberrheins (Bechamp), von Sulzbach im Elsass (Oppermann), von Berg bei Stuttgart und von Wildbad im Schwarzwald (Fehling), im Orber Badesalz (von Bibra), überhaupt in vielen Mineralquellen nachgewiesen. Die Borsäure findet sich wahrscheinlich auch nicht selten, wenn auch meistens in äusserst geringer Menge, in den Mineralien. Die wichtigeren natürlichen borsauren Salze sind der Tinkal (natürlicher Borax), Boracit (borsaure Magnesia), Datolith (wasserhaltender borsaurer und kieselsaurer Kalk), Hydroborocalcit oder Boronatrocalcit (Natron-Kalksalz), welcher in neuerer Zeit in grösserer Menge in den Handel kommt; ausserdem enthalten der Schörl, der Axinit, der Turmalin, Glimmer und mehrere Mineralien kleinere Quantitäten Borsäure; Spuren der Säure hat Filhol in Feldspath, in Potasche, selbst in Holzasche aufgefunden. In neuester Zeit haben Wittstein und Apoiger [1]) Borsäure auch in einem neuen abyssinischen Bandwurmmittel *Saoria*, dem Samen der *Maasa* oder *Maesia picta*, Borsäure nachgewiesen.

Die Borsäure entsteht beim Verbrennen von Boron in Sauerstoffgas, so wie durch Oxydation des Elements mittelst Salpetersäure oder Königswasser, durch Schmelzen mit Kalihydrat u. s. w.; sie wird ferner erhalten durch Zersetzen der borsauren Salze mittelst stärkeren Säuren. Zur Darstellung der Säure im Kleinen verwendet man immer den Borax, das saure borsaure Natron. Homberg stellte die Borsäure zuerst dar, indem er das genannte Salz mit calcinirtem Eisenvitriol in verschlossenen Gefässen erhitzte, wobei sich schwefelsaures Natron und Eisenoxyd bildet, während die entweichenden Wasserdämpfe einen Theil der freigewordenen Borsäure mit fortreissen und diese sich in den kälteren Theilen des Apparats in perlmutterglänzenden Blättchen (sublimirte Borsäure) absetzen. Gewöhnlich wird die Abscheidung der Säure auf nassem Wege bewirkt, was der jüngere Lemery zuerst angab; man löst 3 Thle. Borax in 12 Thln. kochendem Wasser und setzt zu der heiss filtrirten Lösung 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure oder so viel Salzsäure, dass die Flüssigkeit stark Lackmus röthet; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Borsäure in Krystallschuppen ab, so dass beim Verdampfen der Mutterlauge nur noch wenig Säure erhalten wird. Die Krystalle enthalten noch Schwefelsäure oder Salzsäure anhängend, von letzterer lassen sie sich durch gelindes Erwärmen und nachheriges Umkrystallisiren vollständig befreien; um sie frei von Schwefelsäure zu erhalten, muss man sie zuerst in einem Platintiegel glühen und dann umkrystallisiren. In ähnlicher Weise wie aus Borax kann man die Borsäure aus dem natürlichen in Iquique in Peru vorkommenden borsaurem Natron-Kalk darstellen.

Im Grossen wird die Borsäure [2]) jetzt ausschliesslich aus den Lagunen gewonnen, welche sich in den Maremmen des Grossherzogthums

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII. S. 362; Chem. Centralbl. 1857, S. 529; Jahresber. v. Liebig u. Will 1857, S. 94. — [2]) Payen, Annal. de chim. et de phys. [3.] I, p. 247; Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCVIII, S. 273.

Toscana finden; das Wasser enthält hier nur geringe Mengen Borsäure; aber die wenig kostspielige Art der Gewinnung und die zahlreichen theils natürlichen theils künstlichen Lagunen machen die Gewinnung dennoch lohnend.

In den vulcanischen Districten des Landes finden sich zahlreiche heisse Dampfströme oder Fumarolen, welche mit Gewalt aus dem Innern der Erde hervordringen und schon in der Ferne als dicke weisse Dampfsäulen bemerkbar sind, während sie in der Nähe die Luft durch den penetranten Geruch des Schwefelwasserstoffs verpesten. Diese Borsäurefumarolen, *Suffioni* genannt, finden sich hier in grosser Menge auf einer Strecke von 7 bis 8 Meilen; sie kommen, nach Brongniart, aus dem Uebergangsgebirge oder vielleicht aus einer noch tieferen Gebirgsschicht; sie dringen durch eine dicke Kalkschicht, und indem sie sich gewaltsam Bahn brechen, bilden sich eine Menge Höhlungen und Canäle in dem Boden, den sie vielfach zerklüften. Nach Schmidt bezeichnen diese Fumarolen am Monte-Cerboli die Durchbrüche von Eupholid (Gabbro) durch die häufig dolomitischen Schichten des Apenninenkalks, welcher den oberen Kreideschichten angehört. Nach Murchison's Untersuchungen ist das Gestein theils kreideartig, theils eine nummulitenhaltende Eocen-Formation, welche der gehobene Serpentin durchbricht. Diese Dampfströme haben eine Temperatur von 97° bis 100° C., nach Pella an einigen Punkten selbst 175° C. (Humboldt); sie enthalten ausser Wasserdämpfen fremde Gase (aus 57,3 Kohlensäure; 34,8 Stickstoff; 6,5 Sauerstoff und 1,3 Schwefelwasserstoff bestehend, Payen; nach Deville und Leblanc [1]) auch Kohlenwasserstoffe; von Sauerstoff fanden sie wie auch Schmidt höchstens Spuren) und manche feste durch den gewaltsamen Gasstrom mechanisch mit fortgerissene Substanzen, wie Thon, Sand u. s. w.; werden die Dämpfe verdichtet, so findet man in dem Absatz Gyps, das Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia mit schwefelsaurem Ammoniak, Eisenchlorür, Salzsäure, organische Substanzen, ein flüchtiges Oel den Geruch nach Seefischen zeigend. In diesen Dampfströmen soll sich, wo sie frei aus dem Boden treten, nach Payen, keine Borsäure nachweisen lassen; nach Schmidt findet sich aber in dem durch Abkühlen der Dämpfe erhaltenen Condensationswasser etwa 0,001 Borsäure. Lässt man die Dämpfe durch Wasser treten (wobei dieses wohl von Zeit zu Zeit in den Boden eindringt, aber hier grösstentheils in Dampf verwandelt wieder ausgestossen wird), so findet sich in demselben einige Borsäure, und, wie es nach Payen's Angabe scheint, mehr als sich aus den Gasströmen selbst durch blosse Verdichtung hätte gewinnen lassen.

Der aus Kreide und Sand bestehende Boden in den Maremmen liegt terrassenförmig, und ist hier und da von kleinen Wasserbecken (*Lagoni*) durchbrochen, durch welche hindurch sich aus den unterirdischen Canälen Ströme von Dampf und Gas gewaltsam Bahn brechen, worauf das Wasser nach einiger Zeit 1 bis 2 Proc. Borsäure enthält. Der dunkelgraue Schlamm, der sich in den Lagunen zugleich absetzt, enthält, nach Schmidt, Verbindungen von unterschwefliger und schwefliger Säure mit Ammoniak, Magnesia und etwas Kali und Natron, dann Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak, Gyps und Thon durch Schwefeleisen gefärbt. Der Gehalt an schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz

---

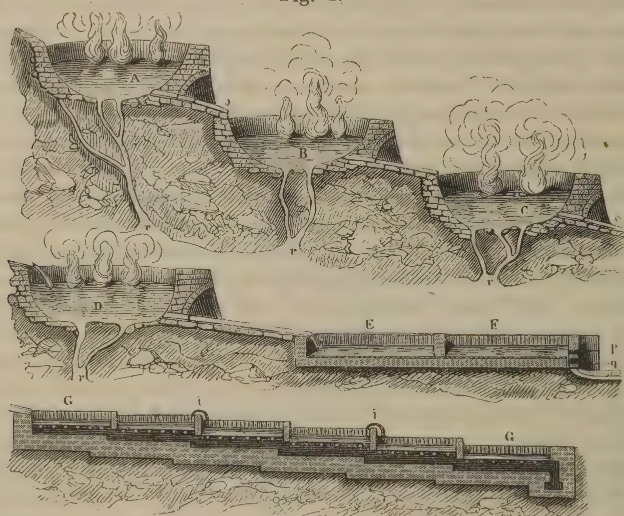
[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLV, p. 750.

und an Schwefelammonium nimmt bald ab, dafür nimmt dann die Menge der schwefelsauren Salze zu.

Die Thatsache nun, dass in dem Wasser der Lagunen sich Borsäure findet, zuerst von Höfer und Mascagny und zwar schon 1776 beobachtet, hat später zur Anlage der für Toscana so wichtigen Borsäurefabriken geführt. Es finden sich jetzt in den zugänglichen Punkten der Maremmen, nicht weit von Pomerance, wo die Dampfströme besonders zahlreich sind, zehn solcher Etablissements[1]); zu jedem derselben gehören 8 bis 35 Lagunen, jede 10 bis 20 Meter im Durchmesser, und eine von der anderen von 50 bis 200 Meter entfernt. Die Fabrication wird hier nun in folgender Weise betrieben:

Man umgiebt die Suffioni mit grossen Bassins von rohem Mauerwerk, so dass 2, 3 bis 14 Dampfströme in den Mittelpunkt eines Bassins münden; die Bassins liegen in dem abhängigen Terrain zu mehreren terrassenförmig übereinander, wie Fig. 4 zeigt. Man leitet nun in

Fig. 4.



das obere dieser Lagoni genannten Bassins aus einer benachbarten Quelle oder einem Bache Wasser, durch welches die Gasströme entweichen müssen, wobei sie es lebhaft aufsprudeln machen, so dass es oft mehrere Fuss hoch in die Höhe geworfen wird; dabei nimmt das Wasser Borsäure auf; nach 24 Stunden enthält das schlammige Wasser 1 bis 2 Proc. Borsäure, es fliesst dann durch die Communicationsröhre *o* in ein zweites tiefer liegendes Bassin (während das erste Bassin mit frischem Wasser gefüllt wird), und vom zweiten, in dem es noch weiter Borsäure aufgenommen hat, nach 24 Stunden wieder in ein drittes, und so fort, bis in 4 bis 6 Bassins. Indem die Flüssigkeit aus einem Bassin in das nächst folgende abgelassen wird, wird dieses aus dem höher stehenden wieder gefüllt; in das oberste Bassin fliesst jedes Mal nur frisches Wasser.

---

[1]) Sie heissen: Monte-Cerboli, Larderello, San Federigo, Castelnuovo, Sasso, Monterotondo, Lustignano, Serrazano, Lago.

Die aus dem letzten Bassin abgelassene trübe schlammige Flüssigkeit hat in den 4 bis 6 Lagunen hinreichend Borsäure aufgenommen; sie kommt zuerst jetzt weiter in die ungefähr 2 Quadratmeter grossen und etwa 1,5 Meter tiefen Klärgefässe (*EF*, *Vasques* genannt), wo sich Gyps, Thon u. s. w. absetzt, und von wo die geklärte Flüssigkeit später in die Abdampfpfannen abgelassen wird. Diese Abdampfpfannen sind von Blei, 2,9 Meter im Quadrat auf 0,35 Meter tief; sie sind in einem Holzgerüst gleichsam aufgehängt, und zwar in einem geringen Abstand von der Sohle eines concaven Mauerwerks, um die heissen Dämpfe zur Heizung des Pfannensystems durchzulassen. Das ganze System besteht aus einer Doppelreihe von zusammen 16 Pfannen, von denen je 8 terrassenförmig übereinander liegen. Hierbei werden natürlich die unteren Pfannen, welche die Dämpfe zuerst treffen, stärker erhitzt, als die oberen. Die geklärte Auflösung von etwa 1 bis 1,5° B. kommt nun Anfangs in die vier oberen Pfannen jeder Reihe; sie dampft hier bei ungefähr 60° C. auf etwa 2,5° B. ab, und wird nach 24 Stunden, wo die Hälfte Wasser verdampft ist, in die zwei nächsten Pfannen abgezogen, von wo sie auf circa 75° C. erhitzt wird, und nach anderen 24 Stunden mit einer Dichtigkeit von 5° B. auf die letzten beiden Pfannen gebracht wird, wobei man die Mutterlauge von früheren Abdampfungen zusetzt; in diesen Abdampfpfannen wird die Flüssigkeit auf 78° bis 85° C. erhitzt; nach 24 Stunden zeigt die heisse Lauge eine Dichtigkeit von 10° bis 11° B., worauf die Pfannen entleert werden. In den Abdampfpfannen setzen sich nicht unbeträchtliche Mengen von Gyps ab, der von Zeit zu Zeit herausgekratzt werden muss. Die heisse, hinreichend concentrirte Lauge wird sodann aus den Abdampfpfannen vermittelst Trichter sogleich in die hölzernen mit Blei ausgeschlagenen Krystallisirgefässe *AAA* abgelassen; nach wieder 24 Stunden ist die Krystallisa-

Fig. 5.

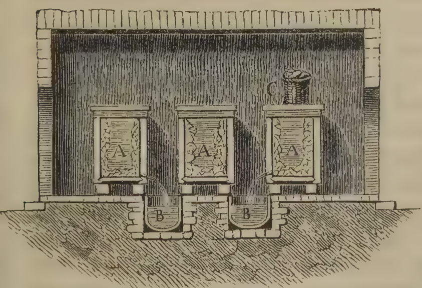
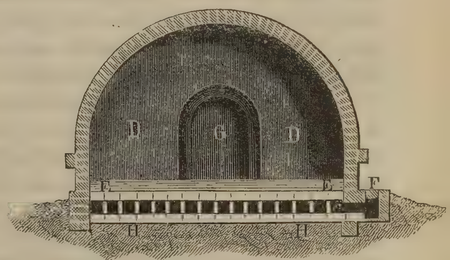


Fig. 6.



tion beendigt, man lässt jetzt die Mutterlauge in die Behälter *B* abfliessen, und bringt die Krystalle in Körbe, worin sie abtropfen, und darnach in die Trockenhäuser gebracht werden, diese haben einen doppelten Boden von Backsteinen welcher durch darunter hin und her geleitete Gasströme geheizt wird. Die Säure wird hier in 3 bis 5 Centimeter hohen Schichten ausgebreitet, und so getrocknet, was nach 24 Stunden beendigt ist.

In der Mutterlauge, welche nach wiederholten Operationen blieb, fand Schmidt bei zwei verschiedenen Proben von 1,098 (I.) und 1,104 (II.) specif. Gewicht neben Spuren Thonerde in 100 Flüssigkeit:

	Schwefels. Magnesia.	Schwefels. Ammoniak.	Schwefels. Kalk.	Schwefels. Kali.	Schwefels. Natron.	Chlorammonium.	Ammoniak.	Borsäure.
I.	4,1	5,3	0,1	1,1	0,3	0,2	0,2	1,7
II.	1,8	9,7	0,1	0,4	0,5	0,1	0,6	3,1

Im Ganzen werden bei dieser Art der Fabrikation durch 72stündiges Abdampfen in 16 Pfannen 90 Kilogr. verkäufliche krystallisirte Borsäure erhalten, und da jede Operation 24 Stunden dauert und die Fabrication regelmässig fortgeht, so werden also täglich 90 Kilogr. fertig. Mit 30 solchen Batterien von im Ganzen 480 Pfannen können also im Jahr 960000 oder nahezu 1 Million Kilogr. producirt werden; und so hoch belief sich um 1846 etwa die jährliche Production von roher Borsäure; sie soll jetzt jährlich 1200000 Kilogr. betragen (während im dritten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts jährlich etwa 50000 Kilogr. fabricirt wurden) und kann leicht noch weiter gesteigert werden. Die jetzt für Toscana so wichtige Fabrikation ist verhältnissmässig neu, so dass der District am Monte-Cerboli z. B., der jetzt mehrere 100000 Fr. einträgt, 1818 noch Jedem zu Gebote stand für eine jährliche Rente von 160 Fr. Eine neuere Anstalt zur Borsäurefabrication ist bei Monterotondo, im Gebiet von Massa maritima, errichtet, wo sich ein kleiner See befindet, dessen Wasser von 30° C. Temperatur etwas Borsäure enthält. Durch Eindämmen des Sees und Bohrungen auf 30 bis 50 Meter Tiefe hat man die Masse der Ausströmungen vermehrt, und das Wasser reicher an Borsäure erhalten. Es werden hier täglich 240 Cubikmeter Wasser durch die heissen Dämpfe verdampft, und wird die Borsäure ganz in der beschriebenen Weise gewonnen; die jährliche Production ist von 10000 Kilogr. in 1851 auf über 166000 Kilogr. in 1858 gestiegen.

Die wichtige Entdeckung Höfer's und Mascagny's hatte Jahrzehnte lang keine Folgen, theils aus Indolenz der Bewohner des Landes, theils aus Mangel an Speculationsgeist. Erst im Anfange dieses Jahrhunderts begann Ciachi die Fabrikation der Säure, er führte die successive Sättigung des Wassers durch Ueberleiten von einem Bassin in das andere ein; er wandte aber Holz zum Abdampfen der Lösung und Trocknen der Säure an, was bei den steigenden Preisen des Brennmaterials eine Concurrenz mit dem ostindischen Borax bald unmöglich machte; Larderel traf darauf 1812 die Einrichtung so, dass zum Abdampfen wie zum Trocknen nur die natürliche Wärme der Suffioni benutzt wird, eine Methode, die, wie leicht begreiflich, ausserordentlich vortheilhaft ist; denn zur Gewinnung von 1 Mill. Kilogr. Borsäure sind etwa 100 Mill. Kilogr. Wasser zu verdampfen, wozu ausschliesslich die freie Wärme der dem Boden entströmenden heissen Dämpfe benutzt wird. Müsste statt dessen Holz genommen werden, so wären, da 1 Kilogr. Holz etwa 2,7 Kilogr. Wasser in Dampf verdampft, etwa 36 Mill. Kilogr. oder gegen 30000 Klafter weiches Holz erforderlich. Die Fabrikation bietet jedoch sonst manche Schwierigkeiten, die Suffioni verändern oft ihre Ausströmungsöffnungen, und es bilden sich zuweilen

unterirdische Lagunen, so dass ein Pferd, ein Arbeiter beim Auftreten durchbricht, und in die siedende Lagune fällt.

Ueber die Entstehung der von dem Wasser aus den Dampfströmen aufgenommenen Borsäure wissen wir nichts sicheres; eigenthümlich ist es, dass die frei dem Boden entströmenden Dämpfe keine oder nur Spuren Borsäure enthalten, dass die Lagunen aber dennoch nach Einwirkung der Suffioni einen Gehalt an Borsäure zeigen; es scheint, dass das zeitweise Eindringen des Wassers in die Spalten und Canäle nothwendig ist, vielleicht um die hier abgelagerte Borsäure mit den Wasserdämpfen zu Tage zu fördern. Dumas hält es nicht für unwahrscheinlich, dass in der Tiefe ein Lager von Schwefelbor sei, welcher Körper durch eindringendes Meerwasser zersetzt wird in Borsäure und Schwefelwasserstoff. Ein Theil der Borsäure wirkt nun auf kohlensauren Kalk und Magnesia zersetzend ein und veranlasst die Bildung von borsauren Salzen unter Freiwerden von Kohlensäure, welche mit dem Schwefelwasserstoff gasförmig entweicht, während die freie Borsäure sich in grösseren Massen ablagert. Dringt nun Wasser allmählig hier ein durch die Canäle und Spalten des Bodens, so bildet sich Wasserdampf, der ausströmt und etwas Borsäure, mit der er in Berührung kommt, mit sich fortreisst. Durch die mit dem Meerwasser eindringende Luft bildet sich aus dem Schwefelwasserstoff theils Schwefel, der sich ablagert und die Wandungen der Canäle und Spalten überzieht, theils Schwefelsäure, welche die Bildung von Salzsäure und Kohlensäure veranlasst. Ammoniak und organische Körper, welche sich in den Lagunen finden, stammen aus den organischen Bestandtheilen des Meerwassers (Payen). Nach Bolley kann die Borsäure möglicherweise auch durch Einwirkung von Salmiaklösung auf Borsäure haltende Mineralien bei Siedhitze entstehen, indem hierbei einerseits Ammoniak, andererseits Borsäure frei wird, welche letztere sich dann mit den Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Warington hält es endlich für möglich, dass hier Borstickstoff (s. d.) vorhanden ist, der beim Zusammentreffen mit Wasser sich zerlegt in Borsäure und Ammoniak. Dadurch wäre allerdings die Entstehung dieser beiden Körper erklärt, aber für das Vorhandensein eines Lagers von Borstickstoff oder Schwefelbor fehlen noch alle Beweise.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass der verhältnissmässig grosse Gehalt der Atmosphäre der Lagunen an Schwefelwasserstoff, nach vieljähriger Beobachtung, ohne allen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter ist.

Die aus den Lagunen in der angegebenen Weise dargestellte rohe Borsäure ist nun durchaus nicht rein; die Menge der Unreinigkeiten ist wechselnd, sie sollen früher 8 bis 10 Proc. betragen haben, jetzt zwischen 16 und 26 Proc. betragen. Die rohe Borsäure enthält in 100 Theilen:

	nach Wittstein:	nach Payen:
Krystallisirte Borsäure	76,5	74,0 bis 84,0
Schwefelsaures Eisenoxyd . .	0,4	—
Schwefelsaure Thonerde . . .	0,3	—
Schwefelsauren Kalk	1,0 mit Sand, Thon etc.	2,4 bis 12
Schwefelsaure Magnesia . . .	2,6	14,0 bis 8,0
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	8,5	

	nach Wittstein:		nach Payen:
Schwefelsaures Natron	0,9		—
Schwefelsaures Kali	0,4		—
Schwefelsaures Manganoxydul	Spuren		
Chlorammonium	0,2	u. organ. Substanz	2,6 bis 1,0
Kieselsäure	1,2		—
Schwefelsäure	1,3		—
Wasser	6,6		7,0 bis 5,8

Schmidt fand in der rohen Borsäure neben 80 Proc. Borsäure 20 Unreinigkeiten, hauptsächlich Gyps und schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Magnesia-Ammoniak.

Der Gehalt der rohen Borsäure an hygroskopischem Wasser lässt sich leicht durch Trocknen bei 40°C. bestimmen, die reine Borsäure aber durch Auskochen mit starkem siedenden Alkohol, der nur die Säure löst, die Unreinigkeiten aber fast vollständig zurücklässt. Es wäre gewiss zweckmässig, die rohe Borsäure an Ort und Stelle durch Umkrystallisiren zu reinigen und durch Austrocknen bei 80° bis 100°C. von der Hälfte ihres Krystallwassers zu befreien; 200 Thle. solcher Säure wären gleich nahe 300 Thln. roher Säure, und es würde dann also $^1/_3$ der Verpackungs- und Transportkosten gespart werden. Die rohe toscanische Borsäure lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Alkohol leicht vollständig reinigen. Clouet schlägt vor, sie mit 5 Proc. Schwefelsäure zu mischen, stehen zu lassen, und dann zu calciniren, um Ammoniaksalze und organische Substanzen zu zerstören.

Die wasserhaltende Borsäure, $3\ HO . BO_3$, krystallisirt aus Wasser in weissen durchscheinenden, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Blättchen, die sich etwas fettig anfühlen; sie ist geruchlos und zeigt einen schwachen, kaum sauren, mehr bitterlich kühlenden Geschmack; ihr specif. Gewicht = 1,48; sie löst sich bei 18° C. in 25,7 Thln., bei 25° C. in 14,9 Thln., bei 50° C. in 10,7 Thln., bei 75° C. in 4,7 Thln., bei 100° C. in 2,97 Thln. Wasser (Brandes und Firnhaber); ist in reichlicher Menge in Weingeist und auch in flüchtigen Oelen löslich. Die kalt gesättigte wässerige Lösung färbt die Lackmustinctur weinroth wie Kohlensäure, eine heiss gesättigte Lösung färbt sie dagegen hellroth. Wird Curcumapapier mit der alkoholischen Lösung der Borsäure befeuchtet, so färbt es sich röthlichbraun, aber erst deutlich nach dem Trocknen. Diese Färbung, die durchaus verschieden von der durch Alkalien hervorgebrachten ist, zeigt sich auffallender Weise stärker auf Zusatz anderer Säuren, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure, Schwefelsäure, selbst von Salpetersäure und auch von Weinsäure; das durch Borsäure nach dem Trocknen gebräunte Curcumapapier wird durch Alkalien schwärzlich gefärbt.

Die alkoholische Lösung der freien Borsäure brennt mit schöner grün gefärbter Flamme, eine Färbung, die der Borsäure eigenthümlich und für sie charakteristisch ist; diese grüne Färbung zeigt sich nicht mehr, wenn reines oder kohlensaures Alkali oder eine andere Base hinzugesetzt wird; ebenso die Reaction verhindernd wirken merkwürdiger Weise auch Chlornatrium, Chlorcalcium, selbst geringe Zusätze von weinsaurem Kali oder von Seignettesalz, und sogar von freier Weinsäure und von Phosphorsäure. Wird die mit den genannten Substanzen vermischte Borsäurelösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, so zeigt sich wieder die grüne Färbung der Flamme; auch

Salzsäure bringt sie wieder hervor, muss aber in unverhältnissmässig grösserer Menge zugesetzt werden (H. Rose[1]).

Aber auch manche Chlorverbindungen, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen oder mit concentrirter Schwefelsäure in der Löthrohrflamme erhitzt, färben die Flamme grünlich; diese Färbung zeigt sich namentlich, wenn man in brennenden Alkohol Salzsäure tröpfelt, oder wenn man einen Strom von Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas durch eine Spiritus- oder Leuchtgasflamme leitet, weshalb man sich hier vor Täuschung hüten muss (Forbes). Auch ein Gemenge von Borsäure mit Schwefel soll mit grüner Flamme brennen.

Die Borsäure löst sich in der Wärme auch in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, sie scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab, so wie auf Zusatz von Wasser. Sie löst sich in Wasser leichter als für sich auf Zusatz von Weinsäure, weinsaurem Kali oder von Seignettesalz, oder beim Versetzen mit Traubensäure oder traubensauren Alkalien.

Die krystallisirte Borsäure verliert bei 80° bis 100° C. getrocknet 21,8 Procent, d. i. die Hälfte des Wassers und es bleibt $3\,HO \,.\, 2\,BO_3$ zurück (nach Schafgotsch verliert sie beim anhaltenden Erhitzen auf 100°C. nahezu alles Krystallwasser); wird diese Säure anhaltend bei 160°C. erhitzt, so bleibt eine glasige Masse $HO \,.\, 2\,BO_3$ zurück; beim stärkeren Erhitzen schäumt die Masse auf, und es bleibt wasserfreie Borsäure zurück, die zu einer zähflüssigen Masse schmilzt, und beim Erkalten zu einem farblosen spröden Glase von 1,83 specifischem Gewicht erstarrt (Borsäureglas, glasige Borsäure), wobei die Masse viele Sprünge bekommt, deren Entstehung, nach Dumas, von einem schwachen im Dunkeln bemerkbaren Lichtschein begleitet ist. Die wasserfreie Borsäure ist sehr feuerbeständig, sie verdampft nur im stärksten Feuer des Porcellanofens sehr allmälig; merkwürdiger Weise verdampft dagegen die krystallisirte Säure schon beim Kochen mit Wasser in merkbarer Menge, so dass beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung immer Borsäure verloren geht; auf diesem Verhalten beruht ja das Vorkommen und die Gewinnung der natürlichen Borsäure, und dieses Verhalten ist die Ursache, dass eine wässerige Lösung von Borsäure sich nicht ohne merkbaren Verlust an Säure abdampfen lässt. Beim Verdampfen mit wenig Wasser setzt sich die verdampfende Borsäure zum Theil in Krystallen ab, als „sublimirte Borsäure“ früher bezeichnet. Noch viel stärker als in wässeriger Lösung verdampft die Säure in weingeistiger Lösung, indem sich hier Borsäureäther (s. S. 307) bildet. Der Sauerstoff der Borsäure ist sehr fest gebunden; die Säure wird weder durch den elektrischen Strom zerlegt, noch durch Phosphor oder Kohle allein selbst bei Weissglühhitze reducirt; ein Gemenge von Borsäure mit Kohle bei Glühhitze mit Chlor oder Brom behandelt, giebt Kohlenoxyd und Borchlorid oder Borbromid; ob Jod dieselbe Zersetzung bewirkt, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Ein Gemenge von Borsäure nur mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von Kohle giebt in einem Strom von Stickstoff erhitzt Borstickstoff; beim Glühen von Borsäure mit Salmiak bei Luftabschluss bildet sich derselbe Körper, und auch beim Glühen der Säure oder besser ihrer Salze mit Cyanquecksilber, Cyankalium oder Blutlaugensalz (s. Borstickstoff). Mit

[1]) Pogg. Annal. Bd. CII. S. 545.

Fluorwasserstoff zersetzt die Borsäure sich in Wasser und Fluorboron; mit Flussspath bis zum Weissglühen erhitzt, bildet sich neben Fluorboron borsaurer Kalk. Kalium, Natrium und Aluminium entziehen der Borsäure beim Erhitzen allen Sauerstoff, ersteres unter starker Lichtentwickelung.

Die reine Borsäure löst sich vollständig in Wasser und in siedendem Alkohol, in einem Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, verflüchtigt sie sich nicht merkbar, ihre wässerige Lösung darf auf Zusatz von Chlorbarium oder salpetersaurem Silberoxyd keine Niederschläge geben, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind. Die Borsäure verbindet sich mit Basen zu den borsauren Salzen (s. d.), sie verbindet sich aber auch mit schwachen Säuren und verhält sich diesen gegenüber wie eine Base, so verbindet sie sich mit arseniger Säure (s. unter zweifachborsaurem Natron) und mit Weinsäure (s. Borsäureweinstein) zu Verbinbungen, in welchen die Borsäure als Basis betrachtet wird; solche Verbindungen sind bis jetzt hauptsächlich nur in Doppelsalzen mit borsaurem Natron bekannt; eigenthümlich ist, dass bei Gegenwart von Borsäure die Weinsäure auf Zusatz von Chlorkalium sich nicht als saures weinsaures Kali abscheidet; dass bei Gegenwart von Weinsäure aber auch Borsäure die Alkoholflamme nicht grün färbt.

Die Borsäure wird kaum noch als Arzneimittel angewendet, sie wird hauptsächlich zur Fabrikation von Borax und als Zusatz für Schmelzfarben oder für leichtflüssige Glasuren benutzt; der hohe Preis der Säure verhindert hier eine häufigere und allgemeinere Anwendung. Eine Lösung von Borsäure mit verdünnter Schwefelsäure dient bei den Stearinkerzen zum Tränken des Dochtes, damit dieser nach dem Abschmelzen des Fettes sich umbiegt und damit nach dem Verbrennen die Asche leicht verglast. *Fe.*

Borsäure. Erkennung und Bestimmung. Die Borsäure im freien Zustande wird leicht erkannt durch die charakteristische grüne Färbung, die sie den Flammen zu ertheilen vermag, (welche sich bei der Alkoholflamme am deutlichsten beim Umrühren zeigt) so wie aus der eigenthümlichen Reaction auf Curcumapapier, welche sie nach Zusatz besonders von Salz- oder Schwefelsäure bräunt (siehe S. 294). Ist die Borsäure an eine Base gebunden in einem künstlichen Salz oder in einem Mineral, so zeigt sich die Färbung der Flamme sowie die Reaction auf Curcumapapier erst, wenn diese Körper gepulvert, mit etwas Schwefelsäure erwärmt und dann mit Alkohol versetzt werden. Ist das Mineral durch Säure nicht zersetzbar, so muss es zuerst durch Schmelzen mit Kali aufgeschlossen, und dann mit Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure ausgezogen werden. So wie Basen verhindern aber auch manche Säuren die grüne Färbung der Alkoholflamme durch Borsäure; werden daher Weinsäure, Phosphorsäure oder Traubensäure der Borsäure in grossem Ueberschuss zugemengt, so zeigt sich die grün gefärbte Alkoholflamme nicht, erscheint aber auf Zusatz von Schwefelsäure. Eine ähnliche grüne Färbung wie Borsäure zeigt aber auch Aethylchlorür, wenn daher z. B. in einem Gemenge Chlormetalle zugegen sind, so bildet sich durch deren Zersetzung mit Alkohol und Schwefelsäure Chloräthyl, eben so wenn Salzsäuregas in den Alkoholdampf geleitet wird (s. 295); beim Anzünden zeigt dann der Alkohol auch eine grünliche Farbe; die durch Chlorverbindungen be-

wirkte Färbung ist aber mehr grünlichblau als die Färbung durch Borsäure.

Die wässerige Lösung der Borsäure fällt nach dem Zusatz von reinem oder kohlensaurem Alkali die Salze der erdigen Alkalien, der Erden, und der meisten schweren Metalloxyde, wie bei den Borsäure-Salzen näher beschrieben ist. Die Niederschläge sind meistens ungefärbt, mit Ausnahme der Niederschläge von Kobalt- und Nickeloxydulsalz und Kupferoxydsalz; unter bestimmten Umständen wird jedoch auch Quecksilberchlorid braun gefällt, ähnlich in verdünnten Lösungen das salpetersaure Silberoxyd, während salpetersaures Quecksilberoxydul schwarz gefällt wird. Das Verhalten der Niederschläge von borsaurem Salz gegen Ueberschuss des Salzes, woraus sie durch borsaures Alkali gefällt wurden, und gegen Chlorammonium, worin viele sich lösen, ist charakteristisch für die borsauren Salze, so wie der Umstand, dass durch borsaure Alkalien in concentrirter Lösung Silbersalz weiss und salpetersaures Quecksilberoxydul gelb gefällt wird, während in verdünnten Lösungen ersteres einen braunen, letzteres einen schwarzen Niederschlag giebt (s. dieses bei Borsaure Salze). Vor dem Löthrohr am Platindraht mit 3 bis 4 Thln. Fluss (aus 1 Thl. gepulvertem Flussspath und $4^1/_2$ Thl. zweifach-schwefelsaurem Kali) in der inneren Löthrohrflamme erhitzt, zeigt die Borsäureverbindung eine grüne Färbung um die innere Flamme herum, welche Färbung aufhört, sowie alles Fluorbor sich verflüchtigt hat, daher bei geringen Mengen Borsäure sehr schnell wieder verschwindet, und weil alles Bor als Fluorbor sich verflüchtigt hat, bei wiederholtem Erhitzen die Färbung natürlich nicht mehr sich zeigt. Mit Schwefelsäure befeuchtete phosphorsaure Salze oder Kupferoxydsalze färben, in der äusseren Flamme erhitzt, dieselbe auch grün.

Während die Borsäure, selbst wenn sie in kleinen Mengen vorhanden ist, sicher erkannt werden kann, bietet die quantitative Bestimmung derselben manche Schwierigkeiten, weil die freie Säure, wenn sie in Lösung vorhanden ist, beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen, noch leichter mit Weingeistdämpfen, in bedeutender Menge sich verflüchtigt. Auf der anderen Seite ist kein Mittel bekannt, die Borsäure in einer vollkommen unlöslichen Verbindung abzuscheiden und so ihr Gewicht zu bestimmen. Die Borsäure wird deshalb häufig indirect aus dem Verlust bestimmt; bei Analysen einfacherer Verbindungen der Borsäure werden dadurch wohl brauchbare Resultate erhalten; bei der Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, namentlich wenn der Gehalt an Borsäure gering ist, wie bei manchen Mineralien, lässt sich der Gehalt nur annähernd bestimmen, jedenfalls weniger genau als sonst eine Mineralsäure.

Beim Bestimmen von freier und reiner Borsäure durch Abdampfen mit reinem Bleioxyd mit Barythydrat oder basisch-$_c$phosphorsaurem Natron werden keine genügenden Resultate erhalten. Um die Borsäure in der Lösung durch Abdampfen bestimmen zu können, muss man die Säure mit fixem Alkali übersättigen, da beim Uebersättigen mit reinem Ammoniak, nach H. Rose, keine genauen Resultate erhalten werden; am zweckmässigsten wird die Säure mit einem Ueberschuss von gewogener Menge wasserfreiem geschmolzenem kohlensaurem Natron versetzt (zweimal so viel kohlensaures Alkali als Säure vermuthet wird), und damit zur Trockne verdampft, worauf der Rückstand in einem bedeckten Tiegel zuerst gelinde, später bis zum Glühen erhitzt

wird. In dem rückständigen Salzgemenge muss, nachdem es gewogen ist, der Gehalt an Kohlensäure (s. den betreffenden Apparat 1ste Aufl. Bd. IV, S. 517 und 2te Aufl. Bd. I, S. 139) bestimmt werden; das Gewicht derselben und das bekannte Gewicht des Natrons in der angewandten Menge von kohlensaurem Natron giebt nun, von dem Gewicht des geglühten Salzgemenges abgezogen, die Quantität der Borsäure, deren Menge sich in diesem Fall nicht aus der Quantität der abgeschiedenen Kohlensäure berechnen lässt, da die Menge der Kohlensäure, welche ausgetrieben wird, nicht allein von der Quantität der Borsäure, sondern auch von der Dauer und Stärke des Glühens abhängt.

Zur Trennung der Borsäure von Basen, bei indirecter Bestimmung, kann man die borsauren Salze fein zerrieben mit etwas concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzen, wiederholt mit Alkohol auskochen, worauf dann die Basen als schwefelsaure Salze zurückbleiben; diese Methode ist natürlich nur bei denjenigen Basen genau, deren schwefelsaure Salze in Alkohol ganz unlöslich sind.

Die Borsäure lässt sich auch als Borsäureäther verflüchtigen; zu dem Ende werden die gewogenen borsauren Salze in einer Platin- oder Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, worauf man starken Alkohol (das 40- bis 50fache vom Gewicht der Borsäureverbindung) zusetzt, und unter Umrühren vorsichtig zum Sieden erhitzt und eindampft; man mengt den syrupartigen Rückstand mit einer neuen Portion Alkohol und dampft wieder wie früher ein. Nachdem der Rückstand noch einige Male in gleicher Weise mit Alkohol behandelt ist, wird er zuletzt zur Trockne verdampft und im Platintiegel geglüht, wo reines schwefelsaures Salz, frei von Borsäure, zurückbleibt.

Eine dritte indirecte Bestimmungsmethode, welche jedoch wesentliche Vorzüge vor den anderen beiden hat und ungleich genauere Resultate liefert, beruht darauf, dass Bor ähnlich wie Silicium als Fluorbor verflüchtigt werden kann. Man übergiesst die feingepulverte Verbindung in einem geräumigen Platintiegel mit Fluorwasserstoffsäure, digerirt einige Zeit damit, und setzt dann nach und nach concentrirte Schwefelsäure hinzu, worauf ganz allmälig, zuletzt zum Glühen erhitzt wird, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist. Die Borsäure ist dann als Fluorbor verflüchtigt, die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück, und nach quantitativer Bestimmung derselben ergiebt sich die Borsäure wieder aus dem Verlust. Statt Fluorwasserstoffsäure nimmt Arfvedson ein Gemenge von Flussspath und Schwefelsäure; der Flussspath muss hierbei begreiflich ganz rein sein, die Abscheidung des schwefelsauren Kalks bietet aber oft Schwierigkeiten, so dass es wohl zweckmässiger ist, reine Flusssäure anzuwenden.

Das Kalium-Borfluorid ($KF + BF_3$) ist die schwerlöslichste aus Borsäure zu erhaltende Borverbindung, und Berzelius [1]) hat deshalb seine Anwendung zur directen Bestimmung der Borsäure vorgeschlagen; nach H. Rose [2]) ist aber eine genaue quantitative Bestimmung nach dieser Methode nicht möglich, oder höchstens passend wenn die Borsäure frei ist. Nach Stromeyer [3]) giebt diese Methode

---

[1]) Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. X, S. 84. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 262; Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. Braunschweig 1851, Bd. II, S. 730. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 82; Chem. Centralbl. 1856, S. 906; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 722.

genaue Resultate, wenn die Borsäure an Kali gebunden ist; hat man Verbindungen der Säure mit erdigen Alkalien, Erden- oder Metalloxyden, so schmilzt man diese daher zuerst mit kohlensaurem Kali, und löst die Menge in Wasser, wobei sich neben dem Kaliborat nur etwa Spuren von Magnesia lösen; ist die Borsäure als Natronsalz vorhanden, so zieht man dieses mit Alkohol und Schwefelsäure aus und verdampft den Alkohol nach Zusatz von überschüssigem reinem kieselsäurefreiem kaustischem oder kohlensaurem Kali, sättigt dann mit freier Flusssäure, und dampft die Flüssigkeit in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne. Die trockene Salzmasse wird mit einer Lösung von essigsaurem Kali (1 Thl. in 4 Thln. Wasser) übergossen, die Lösung auf ein gewogenes Filter (auf einen Trichter von Kautschuk oder Gutta-Percha, da Fluorkalium das Glas angreift), gebracht, zuerst mit der Lösung von essigsaurem Kali ausgewaschen, wodurch Chlorkalium, phosphorsaures, schwieriger schwefelsaures Kali, auch Natronsalze und Fluornatrium aber langsam, entfernt werden; zuletzt wird mit Alkohol von 84 Proc. Tralles ausgewaschen und dann bei 100° C. getrocknet und gewogen; 100 Thle. Kaliumborfluorid entsprechen 27,777 Thln. wasserfreier Borsäure. Um sich zu überzeugen, dass der Niederschlag rein war, löst man ihn in siedendem Wasser, wobei Spuren Magnesia zurückbleiben; auf Zusatz von Ammoniak zur wässerigen Lösung scheidet sich Kieselerde ab, die beim Abdampfen und Auswaschen zuerst mit essigsaurem Kali, dann mit Alkohol rein zurückbleibt und gewogen werden kann.

Ist die Borsäure nur mit Kali oder Natron verbunden, so lässt sich die Menge desselben indirect bestimmen, indem man die Quantität des Kalis oder Natrons durch Titriren mit Schwefelsäure ermittelt, da die hellrothe Färbung der Lackmustinctur hier eintritt, sobald auf 1 Aeq. Alkali 1 Aeq. Schwefelsäure verbraucht ist, so dass die Gegenwart an Borsäure hier gar nicht in Betracht kommt. Dem Gewicht nach kann man das Alkali in der Weise bestimmen, dass man eine gewogene Menge des Salzes mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade verdampft, den Rückstand zur vollständigen Entfernung von freier Salzsäure noch einige Mal mit Wasser übergiesst, und wieder im Wasserbad eintrocknet. Der Rückstand, ein Gemenge des Chloralkalimetalls mit freier Borsäure, wird nun in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber niedergeschlagen, und aus dessen Gewicht die Menge des Alkalis berechnet. Bei beiden Bestimmungsmethoden muss man wasserfreies Salz anwenden, oder ein solches, dessen Wassergehalt bestimmt ward. Danach ergiebt sich dann wieder aus der Differenz die Borsäure.

Ist die Borsäure gleichzeitig mit Kali und Natron verbunden, so wird sie in der oben angegebenen Weise durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure als Fluorbor verflüchtigt, und so durch den Verlust bestimmt, während im Rückstand Kali und Natron mit Schwefelsäure verbunden bleiben.

Von den erdigen Alkalien und vom Bleioxyd lässt sich die Borsäure trennen durch Zusatz von Schwefelsäure, bei Baryt in wässeriger Lösung, bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol; das Gewicht der schwefelsauren Salze giebt durch Rechnung die Menge der Base; die Quantität der Borsäure berechnet sich aus dem Verlust.

Kalk kann auch durch Oxalsäure gefällt werden; man löst das borsaure Salz in verdünnter Salzsäure, und übersättigt mit Ammoniak; entstände hierbei eine Trübung von borsaurem Kalk, so wäre Salmiak zuzusetzen, und die klare Flüssigkeit dann mit Oxalsäure zu fällen.

Magnesia lässt sich von der Borsäure aus den sauren mit Ammoniak übersättigten Lösungen durch phosphorsaures Natron abscheiden, der Niederschlag enthält aber immer eine geringe Menge Borsäure. Man erhält ein genaueres Resultat, wenn die fein gepulverte Verbindung nach der oben angegebenen Weise mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, und nach Verflüchtigung von Fluorbor aus dem Rückstande die Base als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak abgeschieden wird.

Die borsauren Salze der erdigen Alkalien der Erden und der schweren Metalloxyde lassen sich durch Glühen mit kohlensaurem Alkali vollsändig zerlegen, so dass beim Behandeln mit Wasser alle Borsäure in Lösung geht, während die Basen im Rückstande bleiben und wie gewöhnlich bestimmt werden. Zur Zersetzung von borsaurer Magnesia muss kohlensaures Kali genommen werden, weil Natron mit Magnesia eine unlösliche Verbindung bilden würde; es scheidet sich reine Magnesia ab, die nicht ganz unlöslich ist, daher ein kleiner Theil aus der Lösung nach dem Uebersättigen mit Salzsäure wie gewöhnlich als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak abgeschieden werden muss.

Von den eigentlichen Erden kann die Borsäure zweckmässig durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure getrennt werden. Die Oxyde der schweren Metalle, wie Kupfer und ähnliche, lassen sich von Borsäure aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff, andere, wie Eisen u. s. w., nach Zusatz von Ammoniak mittelst Schwefelammonium abscheiden, worauf diese als Schwefelmetalle gewogen, oder zuerst in andere für die Wägung besser geeignete Verbindung übergeführt werden. Es ist erwähnt, dass Bleioxyd auch aus der Verbindung mit Alkohol und Schwefelsäure abgeschieden werden kann; ähnlich kann im borsauren Silberoxyd das Metalloxyd aus der Lösung des Salzes in Salpetersärue durch Salzsäure gefällt werden.

In den organischen Verbindungen Borsäure zu bestimmen, hat man bis jetzt keine andere Methode, als dieselben in einem geräumigen Platintiegel mit Ammoniak zu übergiessen, die Flüssigkeit abzudampfen und den Rückstand zu glühen, wo reine Borsäure zurückbleibt. Nach Versuchen von Ebelmen beträgt der hierbei stattfindende Verlust nie weniger als 2 Procent, er kann aber selbst bei vorsichtigem Abdampfen leicht auf 4 Procent steigen.

Die Bestimmung von Borsäure neben anderen Säuren erfolgt auch am besten auf indirectem Wege; lassen sich daher die anderen Säuren scharf bestimmen, und ist nur eine oder sind wenige Basen vorhanden, so wird auch die Bestimmung der Borsäure, sobald ihre Menge nicht zu gering ist, hinreichend genau sein; sind aber mehrere Basen und Säuren, und ist nur wenig Borsäure vorhanden, so muss die Bestimmung der letzteren nothwendig ungenau oder wenigstens unsicher sein, weil alle Fehler bei Bestimmung der anderen Substanzen sich bei der Borsäure summiren.

Schwefelsäure lässt sich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbarium fällen; Chlorwasserstoff, Brom- und

Jodwasserstoff werden aus der verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd vollständig niedergeschlagen.

Phosphorsäure kann von Borsäure getrennt werden, indem die Lösung, mit Salzsäure sauer gemacht, in der Kälte mit überschüssigem kohlensauren Baryt behandelt wird; die Borsäure bleibt vollständig in Lösung und es bildet sich unlöslicher phosphorsaurer Baryt, aber ein kleiner Theil desselben löst sich in dem borsauren Salz auf. Zweckmässiger ist es, die saure Lösung der Salze mit Ammoniak zu übersättigen, Salmiak zuzusetzen, und dann mit Chlorbarium zu fällen; der Niederschlag von reinem phosphorsauren Baryt wird mit Schwefelsäure zersetzt, und aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrat die Phosphorsäure als Magnesia-Ammoniaksalz gefällt. Man kann auch gleich das Gemenge von phosphorsaurem und borsaurem Salze ansäuern, mit Ammoniak und Salmiak versetzt durch schwefelsaure Magnesia fällen; der Niederschlag enthält höchst geringe Mengen Borsäure.

Die Bestimmung von Fluorwasserstoff und anderen Fluoriden neben Borverbindungen bietet die meiste Schwierigkeit. Die meisten Metall-Borfluoride lassen sich weder durch Erhitzen mit reinen noch mit kohlensauren Alkalien vollständig zersetzen; um sie zu zerlegen, werden sie längere Zeit mit Schwefelsäure erhitzt, wobei Fluorbor und Fluorwasserstoff entweichen und schwefelsaures Metalloxyd zurückbleibt, aus dessen Menge dann die Menge des Borfluoridmetalls berechnet werden kann; enthielten die Verbindungen Krystallwasser, so muss dieses so bestimmt werden, dass man sie feinzerrieben mit dem sechsfachen Gewicht geglühten Bleioxyds mengt, dies Gemenge in eine kleine Retorte bringt, mit einer Schicht Bleioxyd bedeckt und dann bis nicht ganz zum Glühen erhitzt, der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt.

Aus einem Gemenge von Borsäure oder einem borsauren Salz mit Fluormetall lässt sich weder die Borsäure noch das Fluor vollständig abscheiden; wird die Lösung des Gemenges in überschüssiger Salpetersäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk versetzt, so wird das Fluor nicht vollständig gefällt, wohl weil sich ein Borfluorid gebildet hat. Eine quantitative Bestimmung selbst des Fluors ist in diesem Fall nicht möglich.

Die Bestimmung der Borsäure neben Kieselsäure bietet oft besondere Schwierigkeiten, namentlich bei solchen Silicaten, die mehrere Basen und sehr wenig Borsäure enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden, wie es z. B. beim Axinit und Turmalin der Fall ist.

Silicate, welche durch Säuren zerlegt werden, wie Datolith und Botryolith, werden sehr fein gepulvert, mit Salzsäure übergossen und in einem verkorkten Kolben erwärmt, und das Ganze zuletzt beinahe bis zum Kochen erhitzt, darauf wird die dicke Gallerte mit Wasser verdünnt abfiltrirt, das Filtrat zuerst mit Ammoniak übersättigt, wobei sich Thonerde abscheidet, mit Oxalsäure der Kalk gefällt, und das Filtrat, welches von den Bestandtheilen des Minerals nur noch Borsäure enthält, im Wasserbade in einer Platinschale unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak abgedampft. Der gut ausgetrocknete Rückstand wird endlich in einem bedeckten Platintiegel zuletzt bis zum Glühen erhitzt, wo Borsäure mit einer geringen Menge Kieselsäure zurückbleibt. Nach

dem Wägen in Wasser gelöst bleibt dann die Kieselerde zurück, deren Gewicht noch bestimmt werden kann. Die Bestimmung der Borsäure kann nicht absolut genau sein, da sie sich ja auch beim Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung verflüchtigt, nach Versuchen ist der Verlust aber nicht bedeutend.

Bei nicht durch Säuren zerlegbaren Silicaten wird die Borsäure aus dem Verlust bestimmt. Das feingepulverte Mineral wird zu dem Ende, wie oben beschrieben, mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, wodurch alle Borsäure und alle Kieselerde als Fluoride verflüchtigt werden, der Rückstand enthält die Basen als schwefelsaure Salze, und wird zur quantitativen Bestimmung benutzt, die jetzt genauer ausfällt als bei Gegenwart von Borsäure, weil etwas dieser Säure sonst leicht mit den Basen abgeschieden wird, oder eine kleine Menge der abgeschiedenen Verbindungen sich in borsäurehaltenden Flüssigkeiten lösen kann. Nachdem so in der einen Portion des Minerals die Basen bestimmt sind, wird eine zweite Portion desselben zur Bestimmung der Kieselsäure mit einem Gemisch von 2 Thln. trockenem kohlensauren Kali und $1^1/_2$ Thl. trockenem kohlensauren Natron gemengt, aufgeschlossen, und nachher mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, bei einer 100°C. nicht übersteigenden Temperatur abgedampft, und die Kieselsäure wie gewöhnlich bestimmt. Nachdem so die Basen und die Kieselsäure wie das etwa vorhandene Krystallwasser bestimmt sind, giebt die Differenz die Menge der Borsäure. Diese Methode ist natürlich ungenau, da alle Fehler in den Bestimmungen der Basen und der Kieselsäure auf die Borsäure gerechnet werden; sind nun in einem Mineral, wie das oft der Fall ist, höchstens einige Procent Borsäure, ist dagegen neben den gewöhnlichen häufiger vorkommenden Basen oft sogar noch Lithion vorhanden, so ist die Summe der Analysenfehler sehr bedeutend und die Bestimmung der Borsäure auch nicht annähernd richtig, und verdient daher wenig Vertrauen. Um hier die Borsäurebestimmung weniger abhängig von den Fehlern in der Bestimmung der einzelnen Basen zu machen, dürfte es am zweckmässigsten sein, den Rückstand zu wägen, welcher nach Behandlung des Minerals mit Flusssäure und Schwefelsäure erhalten wird, und darin nach dem Fällen in Salzsäure und Fällen mit Chlorbarium die Schwefelsäure zu bestimmen. Nach Abzug der Schwefelsäure erhält man, vorausgesetzt, dass das Mineral vollständig zerlegt war, das Gesammtgewicht der Basen mit grosser Genauigkeit; dieses, zusammen mit dem Gewicht der Kieselsäure und des Wassers, welche sich auch genau bestimmen lassen, geben dann als Differenz vom ursprünglichen Gewicht des Minerals die Menge der Borsäure viel genauer, als wenn die einzelnen Basen erst getrennt und jede für sich bestimmt wurde; bei der geringen Menge der Borsäure bleibt jedoch immer eine Unsicherheit.

Nach Chr. Gmelin[1]) ist das borsäurehaltende Mineralpulver durch Schmelzen mit trockenem kohlensauren Natron aufzuschliessen, die geglühte Masse mit Wasser auszulaugen und durch Zusatz von gelöstem kohlensauren Ammoniak die aufgelöste Thonerde und Kieselerde zu fällen, und aus dem durch Abdampfen erhaltenen trockenen Rückstande durch Digestion mit Alkohol und Schwefelsäure die Borsäure auszuziehen, um sie durch Abdampfen direct zu bestimmen. Da das Resultat sehr ungenau

[1]) Pogg. Annal. Bd. IX, S. 175.

ist, so bestimmt Rose in dem trockenen Rückstande, der aber dann nur Kohlensäure, Borsäure neben Natron enthalten darf, zuerst die Kohlensäure durch Uebergiessen mit Schwefelsäure in einem Will-Fresenius'schen Apparat (s. oben), dampft die Flüssigkeit ein und erhitzt zum Verjagen der freien Schwefelsäure, behandelt mit Flusssäure und wieder mit Schwefelsäure, um alle Borsäure als Fluorbor abzuscheiden, und bestimmt dann durch Glühen die Menge des schwefelsauren Natrons. Nach Bestimmung von Kohlensäure und Natron ergiebt sich als Differenz gegen die Gesammtmenge das Gewicht der Borsäure. Einfacher ist es wohl, bei der Bestimmung der Kohlensäure eine bestimmte Quantität Schwefelsäure und Salzsäure anzuwenden, und durch Rückwärtstitriren (s. Bd. I, S. 454) die Quantität der Säure, welche zum Sättigen des Natrons erforderlich war, und also die Menge des Natrons zu finden. Enthält die aufgeschlossene Masse noch geringe Mengen von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluor u. s. w., wie das oft der Fall ist, so ist diese Methode zu complicirt und nicht mehr wohl anwendbar.

Nach allem Gesagten ist die qualitative Erkennung selbst geringer Mengen Borsäure leicht, ihre quantitative Bestimmung aber nie so einfach und scharf, wie die Bestimmung anderer Säuren; unter manchen Umständen ist die quantitative Analyse hier sogar ungleich weniger genau, als die einer anderen Mineralsubstanz. *Fe.*

Borsäureweinstein s. Boraxweinstein.

Borsaure Salze, boraxsaure Salze, *Borates*. Die Borsäure verbindet sich mit Basen in mannigfachen Verhältnissen; sie bilden zum Theil basische, hauptsächlich neutrale Salze $RO . BO_3$, häufig auch saure Salze: zweifach-saure Salze; im wasserfreien Zustande $= RO . 2BO_3$, zuweilen auch dreifach-, vierfach-, fünfach- und sechsfach-saure Salze; wasserfrei $= RO . 3BO_3$; $RO . 4BO_3$; $RO . 5BO_3$; $RO . 6BO_3$. Im krystallisirten Zustande enthalten die borsauren Salze meistens Krystallwasser, die sauren Salze aber ausserdem auch basisches Wasser; beim Glühen verlieren die Salze alles Wasser, und es bleibt, wenn die Basen feuerbeständig sind, wasserfreies Salz zurück; bei den sauren Salzen verflüchtigt sich mit dem Wasser auch etwas Borsäure.

Die borsauren Salze sind vielfach untersucht, besonders von Berzelius[1]), Arfvedson[2]), L. Gmelin[3]), Tünnermann[4]), H. Rose[5]), Wöhler[6]), Rammelsberg[7]), Ebelmen[8]), Bouquet[9]), Bolley[10]), Herapath[11]), Laurent[12]), Tissier[13]) u. A.; trotzdem ist bei manchen Salzen die Zusammensetzung nicht mit Sicherheit bekannt, theils weil

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXIII, S. 160; Pogg. Annal. Bd. II, S. 113; Bd. IX, S. 433; Bd. XXXIII, S. 98; Bd. XXXIV, S. 561. — [2]) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1824. — [3]) Handb. d. anorg. Chem. Bd. I, II u. III. — [4]) Karst. Arch. Bd. XX, S. 1. — [5]) Pogg. Annal. Bd. IX, S. 176; Bd. LXXXVI, S. 581; Bd. LXXXVII, S. 1, S. 470 u. 587; Bd. LXXXVIII, S. 299 u. 482; Bd. XCI, S. 452; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 312—318; 1853, S. 328; 1854, S. 297. — [6]) Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 525. — [7]) Ebend. Bd. XLIX, S. 445. — [8]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 129; T. XVII, p. 54; T. XXXIII, p. 34. — [9]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVII, p. 54. — [10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 122. — [11]) Phil. Mag. T. XXXIV, p. 375; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 254. — [12]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1850, p. 33; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 215; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 257. — [13]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIX, p. 192; T. XLV, p. 411.

die Salze, namentlich die schwerlöslichen, leicht zersetzt, daher häufig von veränderlicher Zusammensetzung erhalten werden, theils weil die früheren Bestimmungen der Borsäure sehr wenig genau sind.

Früher war man zweifelhaft über das Atomgewicht des Bors und der Borsäure; je nachdem man das bekannteste borsaure Salz, den Borax (borsaures Natron) als neutrales oder als saures Salz betrachtete, wurde die Borsäure als B_2O_6 oder als BO_3 bezeichnet; seitdem man nun in neuerer Zeit Salze dargestellt hat, welche auf 1 Aeq. Base RO 3 oder 5 Aeq. Säure BO_3 enthalten, ist die Annahme der Formel B_2O_6 nicht wohl zulässig, wir bezeichnen daher jetzt allgemein die Salze $RO.BO_3$ als neutrale. In der Regel sind die Verbindungen der Säuren mit dem Aethyloxyd und seinen Homologen, die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, besonders geeignet, das Aequivalent einer Säure zu bestimmen; von der Borsäure hat man nun zwei Reihen solcher Verbindungen bis jetzt dargestellt, $RO.2BO_3$ und $3RO.BO_3$; beide Reihen Verbindungen enthalten kein Wasser. Laurent nahm an, dass zwei isomere Borsäure-Modificationen, zwei verschiedene Hydrate (wie bei den Phosphorsäuren) existiren; die gewöhnliche Borsäure, deren Hydrat $= 2HO.B_2O_6$, sei in den gewöhnlichen borsauren Salzen und auch in den doppelt-borsauren Aethern $RO.2BO_3$ enthalten; und eine Paraborsäure, $3HO.BO_3$, von der bis jetzt nur Aetherarten dargestellt sind. Laurent gründet seine Ansicht auch wesentlich mit auf den Umstand, dass die neutralen Aetherarten $AeO.BO_3$ noch nicht mit Sicherheit bekannt sind, es ist aber höchst wahrscheinlich, dass solche Verbindungen existiren (s. borsaures Aethyloxyd, S. 307). Da nun sonst durchaus kein Grund vorliegt, zwei verschiedenartige Modificationen von Borsäure anzunehmen, und da auch bei Umrechnung mancher Analysen, von Laurent selbst angestellt, sich unzweifelhaft ergeben hat, dass borsaure Salze mit 3 oder 5 Aeq. BO_3 existiren, so erscheint die Annahme, das Atomgewicht der Borsäure $= B_2O_6$ zu setzen, als unstatthaft, und die Salze $RO.BO_3$ werden daher jetzt allgemein als neutrale Salze bezeichnet.

Die Borsäure verbindet sich mit den Basen auf trockenem wie auf nassem Wege. Auf trockenem Wege zeigt sich die Borsäure wegen ihrer geringen Flüchtigkeit den weniger feuerbeständigen Säuren gegenüber als eine starke Säure, sie verbindet sich beim Schmelzen nicht nur mit den freien Basen und zersetzt nicht allein die kohlensauren Salze, sondern selbst die schwefelsauren und phosphorsauren Salze. Die sauren borsauren Salze nehmen beim Glühen noch Basen auf und zersetzen auch Salze, sobald die Säuren derselben flüchtig sind, wobei sich dann borsaure Doppelsalze bilden. Auf nassem Wege ist dagegen die Borsäure eine schwache Säure; sie verbindet sich mit den freien Basen und zersetzt in concentrirter Lösung (nicht in verdünnter Lösung s. unten) auch die kohlensauren Salze besonders beim Kochen unter Entwickelung von Kohlensäure; sie zersetzt auch die löslichen Metallsulfurete, von den unlöslichen nur das auf nassem Wege dargestellte Schwefelmangan. Die Borsäure hebt aber die Reaction der stärkeren Basen so unvollständig auf, dass selbst die mehrfach-sauren Salze der Alkalien noch stark alkalisch reagiren, was ein weiterer Grund war, früher den Borax, das zweifach-borsaure Natron, nicht als saures sondern als neutrales Salz zu betrachten, und daher die Borsäure $= B_2O_6$ zu bezeichnen. Nur bei grossem Ueberschuss von Borsäure (5 bis 6 Aeq.

auf 1 Aeq. Base) verschwindet die basische Reaction der Alkalien, ohne dass die Salze dann aber sauer reagiren.

Die borsauren Alkalien, die neutralen wie die sauren Salze, sind ziemlich leicht in Wasser löslich, werden aus diesen Lösungen aber durch Weingeist gefällt. Die borsauren Salze der Erdalkalien, der Erden und der schweren Metalloxyde sind kaum in Wasser löslich, aber kein borsaures Salz ist ganz unlöslich darin; die in Wasser schwerlöslichen Salze entstehen beim Fällen von löslichen Salzen der betreffenden Basen zum Theil durch freie Borsäure, besser durch neutrale oder saure borsaure Alkalien; diese Niederschläge sind in Wasser wenig löslich, lösen sich aber oft in einem Ueberschuss der angewandten Salze der Erdalkalien oder Metalloxyde, aber nicht der borsauren Salze; viele sind auch in Chlorammonium löslich, oder in einem grossen Ueberschuss von freier Borsäure. Die schwerlöslichen borsauren Salze werden leicht durch Wasser zersetzt, schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser, schneller bei Anwendung von heissem Wasser, besonders beim Auskochen damit, indem ihnen hauptsächlich Borsäure entzogen wird, während die sich bildenden basischeren Verbindungen dann leicht Kohlensäure aus der Luft anziehen; beim Fällen aus kochenden, besonders verdünnten Flüssigkeiten bleibt nach längerem Auswaschen der Niederschläge oft fast reines Oxyd zurück, frei oder nahezu frei von Säure. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der schwerlöslichen borsauren Salze ist es schwierig, sie in reinem Zustande und von bestimmter Zusammensetzung darzustellen; sie lassen sich ohne Zersetzung durch Auswaschen mit Wasser nicht reinigen, und zeigen nach dem Auswaschen eine wechselnde Zusammensetzung, es sind dann meistens Gemenge verschiedener borsaurer Salze, zum Theil auch gemengt mit Oxydhydrat der betreffenden Basen. H. Rose hat daher die Niederschläge untersucht, wie sie erhalten wurden, indem er sie nach dem Abfiltriren, ohne sie abzuwaschen, nur wiederholt zwischen Papier auspresste; die Quantität der fremden Salze wurde bestimmt und dann in Abrechnung gebracht. Auch die löslichen borsauren Alkalien erleiden, wie ihr Verhalten gegen Lackmus zeigt, schon durch Wasser eine Zersetzung; mengt man z. B. eine concentrirte Lösung selbst von saurem borsaurem Natron mit etwas schwach gerötheter Lackmuslösung, so ist die Flüssigkeit schwach roth, auf Zusatz von viel Wasser wird sie deutlich blau, und die Flüssigkeit verhält sich dann wie eine verdünnte Lösung von freiem Alkali gemengt mit Borsäure; die neutralen borsauren Alkalien zeigen das gleiche Verhalten.

Die borsauren Alkalien, in wässeriger Lösung mit Lackmuslösung gefärbt, färben sich auf Zusatz von Schwefelsäure so lange nur weinroth, bis alles Alkali mit Schwefelsäure gesättigt ist, dann erst tritt die hellrothe Färbung ein.

Die verdünnten Lösungen der borsauren Alkalien ziehen an der Luft schon Kohlensäure an; beim Sättigen mit Kohlensäuregas nimmt 1 Aeq. doppelt-borsaures Alkali in verdünnter Lösung 1 Aeq. Kohlensäure auf, und es scheint sich einfach-kohlensaures Alkali neben freier Borsäure zu bilden, beim Kochen entweicht die Kohlensäure wieder vollständig. Schwefelwasserstoff verhält sich hier ähnlich (s. Zweifach borsaures Natron). Die gelösten neutralen, wie die sauren borsauren Alkalien zersetzen beim Kochen auch die Ammoniaksalze unter

Entwickelung von Ammoniak, ähnlich den verdünnten Alkalien; ihre verdünnten Lösungen verhalten sich auch gegen Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul oder Silberoxyd ähnlich wie diese; ihre wässerigen Lösungen lösen Fettsäuren, wie Stearinsäure u. s. w., Harze, wie Colophon, Schellack u. a.; gegen Schwefelarsen und Schwefelantimon verhalten sich beim Kochen in wässeriger Lösung die borsauren Alkalien wie die kohlensauren Alkalien. Sie setzen sich in verdünnter Lösung mit saurem chromsauren Kali um in neutrales chromsaures Alkali und freie Borsäure. Beim Schmelzen von borsauren Alkalien, sauren oder neutralen, mit Schwefel bildet sich eine Schwefelleber, deren wässerige Lösung beim Kochen noch Schwefel auflöst und auf Zusatz von Säuren dann Schwefelmilch abscheidet.

Da unter Umständen schon Kohlensäure und Wasser die borsauren Salze zersetzen, so bewirken alle stärkeren Säuren dies natürlich noch leichter; aus heissen concentrirten Lösungen scheidet sich dabei die Borsäure nach dem Erkalten in Krystallen ab; Kieselsäure, auch frisch gefällte Kieselgallerte zersetzt die Salze nicht. Die neutralen und die sauren borsauren Alkalien geben mit den Lösungen von Chlorbarium, Chlorcalcium, Alaun, schwefelsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Bleioxyd weisse Niederschläge; schwefelsaures Kobaltoxydul fällen sie röthlich, und schwefelsaures Nikeloxydul grünlich, schwefelsaures Eisenoxyd in der Kälte gelblich, beim Kochen wird der Niederschlag braun; diese Niederschläge lösen sich leicht in Salmiaklösung, und wenn sie mittelst sauren borsauren Alkalis gefällt wurden, ziemlich leicht in einem Ueberschuss des Salzes, aus dem sie gefällt wurden, wie Chlorbarium u. s. w.; sie lösen sich dagegen nicht in überschüssigem borsauren Alkali. Im Ganzen verhalten sich nun die mittelst sauren borsauren Alkalis erhaltenen Niederschläge wie die mit neutralem Salze erhaltenen Fällungen, nur sind letztere viel weniger in einem Ueberschuss des Salzes, wie Chlorbarium, löslich.

Boraxlösung fällt schwefelsaure Magnesia in der Kälte nicht, beim Erhitzen bildet sich ein Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. Neutrales borsaures Natron mischt sich aber ohne Bildung eines Niederschlages mit überschüssiger schwefelsaurer Magnesia, welche Auflösung dann beim Erhitzen auch einen in der Kälte wieder fast ganz verschwindenden Niederschlag hervorbringt.

Neutrale wie saure borsaure Alkalien fällen die Manganoxydulsalze weiss, der Niederschlag löst sich kaum in einem Ueberschuss der letzteren Salze, aber leicht in Chlorammonium.

In verdünnten Lösungen fällen die neutralen borsauren Alkalien das salpetersaure Silberoxyd braun; der Niederschlag ist reines Silberoxyd, es bleibt lange im Wasser suspendirt, löst sich nicht in einem Ueberschuss von Wasser, leicht in Ammoniak oder Salpetersäure; eine concentrirte Lösung von neutralem borsauren Alkali fällt das Silbersalz braun, der Niederschlag ist in vielem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand von Silberoxyd löslich. Saures borsaures Alkali in concentrirter Lösung fällt die Silbersalze weiss, der Niederschlag, borsaures Silberoxyd, löst sich in einer grossen Menge Wasser vollständig. Borsaures Ammoniak fällt Silberoxydsalz in concentrirter Lösung weiss; in verdünnter Lösung bringt es gar keinen Niederschlag hervor.

Die neutralen wie die sauren borsauren Alkalien fällen aus Queck-

silberchlorid braunes Oxychlorid, das durch einen Ueberschuss von Metallsalz nicht gelöst oder verändert wird; bei Gegenwart von Salmiak ist der Niederschlag weiss (weisser Präcipitat). Concentrirte Lösungen von borsauren Alkalien fällen das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul gelbbraun; der Niederschlag, borsaures Quecksilberoxydul, ist in vielem Wasser auflöslich. Bei Anwendung verdünnter Lösungen ist der Niederschlag schwarzgraues Quecksilberoxydul, das lange im Wasser suspendirt bleibt.

Basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul giebt in concentrirten Boraxlösungen einen schmutzig gelbbraunen Niederschlag, der sich in vielem Wasser mit Zurücklassung von etwas schwarzem Oxydul löst.

Wird die Lösung eines Kalk- oder Magnesiasalzes mit überschüssiger Borsäure versetzt, und der siedenden Flüssigkeit so viel Boraxlösung zugefügt, dass die Säure des angewendeten Salzes genau neutralisirt wird, so entsteht kein Niederschlag; ebenso verhalten sich die Salze von Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxydul, von Kadmium- und Zinkoxyd. In den Lösungen der Thonerde-, Chromoxyd-, Eisenoxyd-, Zinn-, Blei- und Kupferoxydsalze entsteht hierbei ein Niederschlag (Tissier).

Viele borsauren Salze enthalten Krystallwasser, dieses entweicht beim Erhitzen unter Aufblähen der geschmolzenen Masse. Für sich färben die borsauren Salze die Alkoholflamme nicht, sondern erst nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Vor dem Löthrohr mit 3 bis 4 Thln. eines Gemenges von 2 Thln. Flussspath und 9 Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali auf dem Platindraht in der Spitze der inneren Flamme erhitzt, bewirken die borsauren Salze eine grüne Färbung des inneren Saumes der äusseren Flamme; da diese Färbung von dem sich verflüchtigenden Fluorbor herrührt, so verschwindet sie, sobald dieses verflüchtigt ist, und kommt bei wiederholtem Erhitzen nicht mehr zum Vorschein; bei Gegenwart geringer Mengen Borsäure ist die Färbung daher nur einen Augenblick wahrnehmbar.

Borsaures Aethyloxyd. Die Borsäure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Aethyloxyd; zwei dieser Verbindungen, ein saurer und ein basischer Aether sind von Ebelmen und Bouquet untersucht worden. Nach Versuchen von Städeler entsteht beim Vermischen des sauren Aethers mit wasserfreiem Weingeist eine dritte Verbindung, die zwar noch einer näheren Untersuchung bedarf, die aber nichts anderes zu sein scheint, als der neutrale Aether der Borsäure: $C_4H_5O . BO_3$. —

Zweifach-borsaures Aethyloxyd, wasserfrei, $C_4H_5O . 2BO_3$, wird, nach Ebelmen[1]), erhalten, wenn man geschmolzene, fein gepulverte Borsäure mit einem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergiesst und das Gemisch in einer Retorte erhitzt, bis der Siedepunkt auf 110° C. gestiegen ist. Man giesst darauf den übergegangenen Alkohol zurück, erhitzt von Neuem auf 110° C., lässt erkalten und zieht den stark aufgequollenen Rückstand mit wasserfreiem Aether aus. Der Aether nimmt borsaures Aethyloxyd auf und lässt wasserhaltige Borsäure zurück. Die geklärte ätherische Lösung wird abgegossen und in einem Oelbade der Destillation unterworfen, worauf man den rückständigen

---

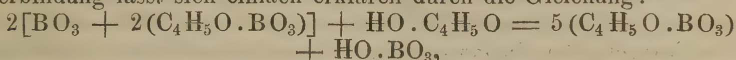
[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI., p. 129; Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. LVII, S. 320.

Borsäureäther auf 200° C. erhitzt, um die letzten Spuren von Alkohol und Aether auszutreiben. Er bildet dann bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige, etwas weiche, glasartige Masse von schwachem ätherartigen Geruch und brennendem Geschmack. Zwischen 40° und 50° C. wird er klebend, entwickelt bei 200° C. in feuchter Luft weisse Nebel und wird bei einer Temperatur von etwa 300° C. unter Aufblähen und Bildung von Alkohol und ölbildendem Gas zersetzt. Er brennt mit schön grüner, rauchender Flamme und hinterlässt einen Rückstand von geschmolzener Borsäure. In Alkohol und Aether löst er sich, nach Ebelmen, in jedem Verhältniss. Mit Wasser geschüttelt, zersetzt er sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Borsäure und Alkohol; dieselbe Zersetzung erleidet er langsam an feuchter Luft, wobei er sich mit einer weissen Schicht von Borsäurehydrat bekleidet.

Die Zusammensetzung des zweifach-borsauren Aethyloxyds gehört nicht zu den gewöhnlichen; grosse Wahrscheinlichkeit musste es haben, dass noch 1 Aeq. basisches Wasser darin vorhanden sei, und Laurent glaubte deshalb auch ohne weitere Versuche die Formel $C_4H_5O.BO_3.HO.BO_3$ für die Verbindung annehmen zu dürfen. Dieses basische Wasseräquivalent ist aber in der That nicht vorhanden, und es wird aus folgenden Gründen sehr wahrscheinlich, dass Ebelmen's Aether nichts anderes ist, als eine eigenthümliche Verbindung von wasserfreier Borsäure mit neutralem borsauren Aethyloxyd. Wird nämlich die oben erwähnte ätherische Lösung des Borsäureäthers so lange auf 100° C. erhitzt, bis nur noch in grösseren Zwischenräumen Tropfen in die Vorlage überfliessen, so stellt der Rückstand ein klares, farbloses, syrupartiges Liquidum dar, welches einer Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zufolge ziemlich nahe aus 3 Aeq. wasserfreier Borsäure und 2 Aeq. Aethyloxyd, oder aus 2 Aeq. neutralem borsauren Aethyloxyd und 1 Aeq. wasserfreier Borsäure besteht $2C_4H_5O.3BO_3$ oder $2(C_4H_5O.BO_3) + BO_3$. Erhitzt man diese syrupartige Flüssigkeit in einem trockenen Luftstrom auf 100° C., so findet anfangs eine sehr rasche Gewichtsabnahme statt, bis der Verlust einem Aequivalent neutralem borsauren Aethyloxyd gleichkommt; später wird das Gewicht zwar nicht constant, aber die Abnahme ist auch bei stundenlangem Erhitzen verhältnissmässig unbedeutend. Die Analyse ergab, dass der Rückstand nicht mehr Wasserstoff enthielt, als sich mit dem gefundenen Kohlenstoff zu Aethyloxyd vereinigen konnte; und da auch Ebelmen's Analysen von dem auf 200° C. erhitzten Aether keinen erheblichen Ueberschuss von Wasserstoff zeigen, so ist es klar, dass Laurent's Formel nicht der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung von Ebelmen's Aether sein kann. — Die syrupartige Verbindung besteht aus 1 Aeq. Borsäure und 2 Aeq. borsaurem Aethyloxyd, $BO_3 + 2(C_4H_5O.BO_3)$, die im Luftstrom kürzere Zeit auf 100° C. erhitzte aus gleichen Aequivalenten Säure und Aether $(BO_3 + C_4H_5O.BO_3)$, und sowohl beim längeren Verweilen im heissen Luftstrom wie beim Erhitzen auf 200° C. verliert die letztere Verbindung allmälig noch einen Theil des Borsäureäthers, so dass endlich ein Gemenge zurückbleibt, in welchem Borsäure und borsaures Aethyloxyd in keinem einfachen Verhältniss mehr stehen. Ebelmen's zahlreiche Analysen lassen hierüber keinen Zweifel. — Am besten möchten diese Verbindungen wohl mit den Hydraten der Borsäure zu vergleichen sein.

Neutrales borsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.BO_3$. Wird der

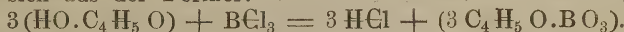
syrupartige Aether mit absolutem Alkohol vermischt, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Borsäurehydrat ab, das sich nach kurzem Erwärmen zu einer compacten Masse vereinigt, von der die Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt werden kann. Erhitzt man dieselbe einige Zeit auf 100° C., um einen Ueberschuss von Alkohol auszutreiben, so scheidet sich noch etwas Borsäurehydrat ab, und man erhält ein leicht bewegliches, farbloses Liquidum, welches in seinen Eigenschaften dem basischen Aether nahe steht und dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zufolge als neutrales borsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.BO_3$ zu betrachten ist. Gefunden wurden 32,93 Proc. Kohlenstoff und 6,97 Proc. Wasserstoff; die Formel verlangt 33,38 Proc. Kohlenstoff und 6,96 Proc. Wasserstoff. Der Borsäuregehalt wurde dagegen etwas zu gering gefunden, was übrigens in den mangelhaften Methoden der Borsäure-Bestimmungen seinen Grund haben kann. Die Bildung des neutralen borsauren Aethyloxyds aus der syrupartigen Verbindung lässt sich einfach erklären durch die Gleichung:



$$2[BO_3 + 2(C_4H_5O.BO_3)] + HO.C_4H_5O = 5(C_4H_5O.BO_3) + HO.BO_3,$$

und die dabei stattfindende Ausscheidung von Borsäurehydrat liefert einen ferneren Beweis, dass Ebelmen's saurer Aether nicht als wasserhaltige Verbindung zu betrachten ist.

Drittel-borsaures Aethyloxyd, $3C_4H_5O.BO_3$, erhält man, nach Ebelmen und Bouquet [1]), durch Sättigen von absolutem Alkohol mit Borchloridgas. Die Einwirkung erfolgt unter Erhitzung, und es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere eine gesättigte Lösung von Salzsäure in Alkohol ist, während die obere vorwiegend aus dem basischen Aether besteht. Sie wird abgehoben und nach Zusatz von etwas Alkohol der Destillation unterworfen, wobei nur der zwischen 115° — 125° C. übergehende Theil, der übrigens die Hauptmenge des Destillats ausmacht, aufgefangen wird. Bei nochmaliger Destillation geht der Aether fast vollständig bei 119° C. über. Seine Bildung erklärt sich aus der Formel:



$$3(HO.C_4H_5O) + BCl_3 = 3HCl + (3C_4H_5O.BO_3).$$

Nach H. Rose [2]) erhält man dieselbe Verbindung durch Destillation eines Gemenges von trockenem ätherschwefelsauren Kali und wasserfreiem Borax bei einer Temperatur von 110° bis 120° C.; enthält die Mischung Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit wasserhaltende Borsäure ab.

Der basische Borsäureäther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem angenehmen Geruch und brennendem bittern Geschmack; sein specif. Gewicht beträgt 0,885. Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, mischt sich mit Wasser, und zersetzt sich in dieser Lösung nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Borsäure. Er siedet bei 119° C., und destillirt bei dieser Temperatur vollständig über; das specif. Gewicht des Dampfes ist gefunden = 5,14 (berechnet 5,07). Er verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit grüner Flamme und unter Bildung weisser Borsäuredämpfe.

Borsaures Ammoniumoxyd. Es ist noch nicht geglückt,

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 54; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX. S. 251. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 245; Chem. Centralbl. 1856, S. 383.

eine neutrale oder basische Verbindung der Borsäure mit Ammoniumoxyd hervorzubringen, dagegen verbinden sich beide in mehrfachen Verhältnissen zu sauren Salzen.

1) Vierdrittel-borsaures Ammoniumoxyd, $3(NH_4O.BO_3) + HO.BO_3$, erhält man, nach Arfvedson, durch Sättigen von krystallisirter Borsäure mit trockenem Ammoniakgas oder durch Auflösen eines der folgenden Salze in erwärmter concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Das auf die erstere Weise entstehende Salz enthält 8 Aequivalente, das aus der erkaltenden Lösung anschiessende 2 Aeq. Krystallwasser.

2) Zweifach-saures Salz, $NH_4O.BO_3 + HO.BO_3 + 3$ aq., schiesst aus einer Auflösung von Borsäure in überschüssigem Ammoniak in leicht verwitternden quadratischen Krystallen an, die sich in 12 Thln. Wasser auflösen. Beim Verwittern verliert das Salz, ebenso wie das vorhergehende, einen Theil seines Ammoniaks.

3) Vierfach-saures Salz, $NH_4O.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 4$ aq. (Schabus) + 3 aq. (Gmelin's Handb. 5te Aufl. I, S. 859 b), wird nach Arfvedson erhalten, indem man in erwärmtem kaustischem Ammoniak so viel Borsäure löst, bis die alkalische Reaction fast verschwunden ist. Beim langsamen Erkalten bilden sich rhombische Krystalle; nach Schabus mit den Flächen oP.P. ∞P ∞P ∞; durch Vorherrschen von oP und 4 in Einer Zone liegenden Flächen von P bildet es oft säulenförmige Krystalle; zuweilen kommen Zwillingsbildungen vor. Es ist luftbeständig, löst sich in 8 Thln. kaltem Wasser, beim Kochen der Lösung verliert es Ammoniak; beim Glühen bleibt wasserfreie Borsäure zurück.

Ein wasserärmeres Salz, $NH_4O.BO_3 + 3(HO.BO_3) +$ aq., fand Bechi in farblosen oder gelblichweissen, durchsichtigen, geschmacklosen Krystallen, unter dem Mikroskope schiefe rectanguläre Tafeln zeigend; die Krystalle zeigen im polarisirten Lichte die optischen Erscheinungen wie Gyps. Bechi bezeichnet diese Verbindung als Larderellit. Sie löst sich in Wasser, beim Abdampfen krystallisirt aber sechsfach-saures Ammoniumoxyd, $NH_4O.BO_3 + 5(HO.BO_3) + 4$ aq.

Durch Lösen von Borsäure in wässerigem Ammoniak erhielt Arfvedson noch ein Ammoniaksalz, welches zwischen den Verbindungen 1 und 2 zu liegen scheint. Aus seinen Analysen berechnet sich die Formel: $2(NH_4O.BO_3) + 3(HO.BO_3) + 2$ aq.

4) Fünffach-saures Salz: $NH_4O.BO_3 + 4(HO.BO_3) + 5$ aq. (Laurent; oder + 4 aq. Rammelsberg). Das Salz ist zuerst von Gmelin dargestellt, aber als vierfach-saures Salz beschrieben; nach Rammelsberg ist das von Schabus als vierfach-saures Salz beschriebene fünffach-saures, und die Krystallbeschreibung gehörte daher zu diesem Salze; nach ihm ist das Salz isomorph mit dem gleich zusammengesetzten Kalisalz. Nach Laurent wird das Salz erhalten beim Auflösen von überschüssiger Borsäure in wässerigem Ammoniak und Umkrystalliren des anschiessenden Salzes. Es bildet kleine, glänzende, gewöhnlich kreuzförmig gruppirte Prismen, die dem klinorhombischen System angehören. Es ist luftbeständig, löst sich in ungefähr 8 Thln. kaltem Wasser, und reagirt ebenso wie die vorhergehenden Salze alkalisch. Beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak, und der Rückstand erstarrt zu einer körnig krystallinischen Masse, die sich an der Luft nicht verändert und sechsfach-saures Salz zu sein scheint.

Borsaures Amyloxyd. Ebelmen und Bouquet haben zwei den Aethylverbindungen entsprechende Aether des Amyloxyds untersucht; ein neutraler Borsäure-Amyläther ist noch nicht dargestellt worden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass in Betreff der Zusammensetzung des zweifach-borsauren Amyloxyds dasselbe gilt, was oben beim zweifach-borsauren Aethyloxyd angeführt wurde.

Zweifach-borsaures Amyloxyd, wasserfreies, $C_{10}H_{11}O . 2BO_3$, erhält man durch Uebergiessen von 1 Thl. feingepulverter wasserfreier Borsäure mit 2 Thln. Amylalkohol und Ausziehen des auf etwa 180° C. erhitzten Gemisches mit wasserfreiem Aether. Die abgegossene ätherische Lösung wird der Destillation unterworfen und das rückständige zweifach-borsaure Amyloxyd auf 250° bis 270° C. erhitzt, um beigemengtes Fuselöl vollständig auszutreiben.

Das Product ist zweifach-borsaures Amyloxyd, es zeigt dieselben Eigenschaften wie die entsprechende Aethylverbindung; es ist eine klare, etwas gelbliche Masse, sein Geruch an den des Fuselöls erinnernd; es lässt sich auf 300° C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden, dabei bilden sich dicke, weisse Dämpfe; bei stärkerer Hitze wird es zersetzt; es brennt mit grüner Flamme.

Wird Fuselöl mit überschüssiger wasserfreier Borsäure auf 300° C. erhitzt, so geht eine farblose Flüssigkeit über, die im Geruch Aehnlichkeit mit dem Amyloxydhydrat hat. Schon unter 100° C. fängt sie an zu sieden, der Kochpunkt steigt aber rasch, und als Rückstand bleibt eine glasige Masse, die dem sauren Aether ähnlich ist. Da bei der trockenen Destillation des zweifach-borsauren Methyloxyds reines Methyloxyd übergeht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass unter den leicht flüchtigen Producten auch der von Balard entdeckte Amyläther, das reine Amyloxyd enthalten ist.

Drittel-borsaures Amyloxyd, wasserfreies, $3C_{10}H_{11}O . BO_3$, wird wie das drittel-borsaure Aethyloxyd durch Einwirkung von Borchlorid auf Amylalkohol erhalten; es zeigen sich dieselben Erscheinungen wie bei Anwendung von Alkohol. Die obere Schicht wird abgegossen und destillirt, und das zwischen 260° und 280° C. Uebergehende für sich rectificirt. Es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum von 0,87 specif. Gewicht und schwachem, dem Amyloxydhydrat ähnlichen Geruch. Es brennt mit grüngesäumter Flamme, siedet zwischen 270° bis 275°C., das specif. Gewicht seines Gases beträgt nach Versuchen 10,55. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich, ebenso wie der saure Aether, in Borsäure und Amylalkohol.

Borsaurer Baryt. Durch doppelte Zersetzung von Barytsalzen mit borsauren Alkalien werden Verbindungen erhalten, die in ihrer Zusammensetzung von einander abweichen je nach der Natur und dem Verhältniss der angewandten Salze und der Temperatur der zu fällenden Flüssigkeiten und der Dauer des Auswaschens.

1) Neutrales borsaures Salz, $BaO . BO_3 + 10 aq.$, wurde von Berzelius durch Fällen von Chlorbarium mit neutralem borsauren Kali dargestellt. Nach Laurent entsteht dieselbe Verbindung beim Vermischen einer warmen Lösung von salpetersaurem Baryt auch mit fünffach-borsaurem Natron in weissen Flocken. Nach H. Rose ist das neutrale Salz, durch Fällen aus kalten Lösungen dargestellt und ohne es auszuwaschen zwischen Papier abgepresst und bei 100° C. getrocknet, =

$BaO.BO_3 + aq.$; aus sehr heissen Auflösungen gefällt enthält es etwas mehr als 1, aber weniger als 2 Aeq. Wasser.

Das Salz lässt sich nicht vollständig auswaschen, da es schon in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist, besonders bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Das bei 100° C. getrocknete Salz wird erst beim starken Erhitzen wasserfrei.

2) Anderthalb-saures Salz, $2(BaO.BO_3) + HO.BO_3 + 14 aq.$, bildet sich beim Vermischen von Chlorbariumlösung mit fünffach-borsaurem Natron unter nicht näher angegebenen Umständen (Laurent).

Aehnliche Verbindungen erhielt Rose beim Vermischen kalter oder heisser Lösungen von saurem borsauren Alkali und Chlorbarium; nach ihm hat der Niederschlag, bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $= 6(BaO.BO_3) + 4(HO.BO_3) + 14 aq.$, vielleicht ein Gemenge von anderthalb- und zweifach-saurem Salze, nach Rose ein Gemenge von letzterem mit Barythydrat. Das Salz wird beim Auswaschen durch kaltes Wasser nicht wesentlich zersetzt; es verliert bei 200° C. nur 5 Aeq. Wasser.

3) Zweifach-saures Salz, $BaO.BO_3 + HO.BO_3 + 4 aq.$, fällt in weissen Flocken nieder, wenn eine Lösung von salpetersaurem Baryt tropfenweise zu einer überschüssigen Lösung von Borax mit Ammoniak gesetzt wird; nach dem Trocknen bildet es ein zartes Pulver; es löst sich in 100 Thln. Wasser, leichter in Ammoniaksalzen und in Chlorbarium. Nach Tünnermann enthält die Verbindung 1 Aeq., nach Laurent, welcher zur Darstellung eine ammoniakalische Boraxlösung verwandte, 4 Aeq. Wasser.

4) Dreifach-saures Salz, $BaO.BO_3 + 2(HO.BO_3) + 12 aq.$, fällt nach Laurent, als weisses, krystallinisches Pulver nieder, wenn eine warme Lösung von salpetersaurem Baryt unter fortwährendem Umrühren in eine Lösung von überschüssigem fünffach-borsauren Natron getropft wird.

Borsaures Bleioxyd. Beim Fällen von gelöstem Bleisalz mit neutralem oder saurem borsauren Alkali schlägt sich ein borsaures Bleisalz nieder, aber je nach der Art der Salze, nach der Temperatur und Menge der Flüssigkeit von ausserordentlich wechselnder Zusammensetzung.

1) Neutrales Salz, $PbO.BO_3 + aq.$, wird, nach Herapath, durch mehrstündige Digestion des aus Boraxlösung durch ein neutrales Bleisalz gefällten Niederschlags mit starkem Ammoniak erhalten.

Es soll auch beim unvollständigen Fällen von basisch-essigsaurem Blei mit Borax erhalten werden, und nach Rose auch beim Fällen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Blei und Borax in der Kälte und Auswaschen des Niederschlags. Es ist ein weisses, amorphes, schweres Pulver, unlöslich in Wasser wie in Weingeist; es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und in der Wärme auch in Essigsäure; aus diesen Lösungen wird es durch Ammoniak wieder gefällt. Bei 120° C. verliert es Wasser, bis 160° C. erhitzt wird es wasserfrei, bei Rothglühhitze schmilzt es zu einem farblosen Glase von 5,598 specif. Gewicht.

2) Anderthalb-saures Salz, $2(PbO.BO_3) + HO.BO_3 + 3 aq.$, bildet sich beim Fällen eines Bleisalzes aus kochender Lösung bei einem grossen Ueberschuss von Borax. Es ist dem neutralen Salz ähn-

lich und verliert zwischen 170° und 200° C. 2 Aeq. Wasser, nach dem Schmelzen ist es ein farbloses Glas von 5,235 specif. Gewicht (Herapath).

3) Zweifach-saures Salz, $PbO.BO_3 + HO.BO_3 + 3$ aq., erhält man durch Kochen des anderthalb-borsauren Bleioxyds mit einer concentrirten Boraxlösung. Es bildet ein leichtes amorphes Pulver, verliert zwischen 200° und 230° C. 3 Aeq. Wasser und schmilzt bei Rothglühhitze schwierig zu einer glasigen Masse (Herapath). — Werden 100 Thle. Bleioxyd mit 64 Thln. Borsäure (1 : 2 Aeq.) zusammengeschmolzen, so erhält man, nach Faraday, ein fast farbloses Glas, das so hart ist wie Flintglas und sich durch ein viel grösseres Refractionsvermögen vor diesem auszeichnet.

4) Basische Salze. Rose hat gefunden, dass die Niederschläge, welche aus salpetersaurem Bleioxyd und neutralem oder saurem borsauren Natron erhalten werden, häufig basisch sind, vielleicht Gemenge von neutralem Salz mit Bleioxydhydrat; ihre Zusammensetzung wechselt auch wesentlich nach dem Grade der Verdünnung und nach dem kürzern oder längern Auswaschen. Beim Fällen eines Bleisalzes mit neutralem borsauren Natron in kalten Lösungen ist der Niederschlag nach dem Abfiltriren sogleich zwischen Papier abgepresst und bei 100° C. getrocknet $= 3(PbO.BO_3) + PbO.HO + 4$ aq., durch Auswaschen wird es unter Verlust von Borsäure zu halbsaurem Salze: $PbO.BO_3 + PbO.HO +$ aq.

Werden die Lösungen heiss gemischt, so ist der Niederschlag das halbsaure Salz, wäscht man es dann noch mit heissem Wasser aus, so verliert es noch Borsäure und wird zu $3(PbO.BO_3) + 5PbO.HO + 3$ aq.

Wird salpetersaures Blei mit Borax in sehr verdünnten Lösungen kalt gefällt, so ist die empirische Zusammensetzung des Niederschlags; $9PbO.5BO_3 + 9HO$; heisse verdünnte Lösungen geben dagegen halbsaures Salz $PbO.BO_3 + PbO.HO +$ aq. Das aus heissen concentrirten Lösungen erhaltene Salz ist nach dem Auswaschen mit heissem Wasser $3(PbO.BO_3) + PbO.HO + 3$ aq.

Da die Niederschläge durch Wasser zersetzt werden, so darf man sie, wie auch ihre wenig einfachen Verbindungsverhältnisse zeigen, nicht für einfache Verbindungen ansehen; weil Wasser, namentlich warmes, ihnen Borsäure entzieht, so kann man sie als Gemenge von neutralen oder basischen Salzen, vielleicht mit Bleioxydhydrat ansehen.

Borsaures Bleioxyd bildet mit salpetersaurem Bleioxyd wie mit Chlorblei leicht Doppelsalze.

Wird zweifach-borsaures Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung bis zum Entstehen eines Salzhäutchens eingedampft, so schiesst beim Erkalten ein Doppelsalz von borsaurem und salpetersaurem Bleioxyd in unregelmässigen glänzenden Krystallen an, dessen Zusammensetzung, nach Herapath, durch die Formel $PbO.BO_3 + PbO.NO_5 +$ aq. ausgedrückt wird. Die Krystalle verlieren bei 120° C. Wasser und etwas Salpetersäure und werden dann undurchsichtig; bei höherer Temperatur schmelzen sie unter Entwickelung salpetriger Säure zu einem farblosen Glase. —

Eine Verbindung von Chlorblei mit borsaurem Bleioxyd, $PbCl + PbO.BO_3 +$ aq., erhält man durch Vermischen heisser Lösungen von Chlorblei und Borax. Das Salz krystallisirt in sehr kleinen unregelmässigen, perlmutterglänzenden Nadeln, die nicht von kaltem,

aber allmälig von siedendem Wasser zersetzt werden. Bei 120° bis 150° C. wird es wasserfrei.

Borsaures Eisenoxyd. Beim Fällen von Eisenoxydsalzen mit borsauren Alkalien bilden sich nur basische Salze. Das neutrale borsaure Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 3BO_3 + 3$ aq., ist bis jetzt nicht künstlich dargestellt, aber von Bechi in einem alten Lagunenkrater gefunden und als Lagunit schon früher beschrieben.

Drittel-borsaures Eisenoxyd mit borsaurem Natron, $4(Fe_2O_3 . BO_3) + NaO . BO_3 + 6$ aq., wird als voluminöser Niederschlag erhalten beim Fällen von gelöstem Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit neutralem borsauren Natron; der unausgewaschene Niederschlag, zwischen Papier ausgepresst, hat die angegebene Zusammensetzung; kaltes Wasser entzieht ihm Borsäure und borsaures Natron und hinterlässt ein basisches Salz, $6Fe_2O_3 . BO_3 + 6$ aq. (bei 100° C. getrocknet).

Drittel-borsaures Eisenoxyd mit zweifach-borsaurem Natron, $4(Fe_2O_3 . BO_3) + NaO . BO_3 . HO . BO_3 + 8$ aq., durch Fällen von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak mit Boraxlösung erhalten, ist ein hellbrauner voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser (bei 100° C. getrocknet) $9Fe_2O_3 + BO_3 + 9HO$ enthält.

Borsaures Kadmiumoxyd. Der durch Fällen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit Boraxlösung in der Kälte erhaltene Niederschlag enthält nur abgepresst hauptsächlich neutrales Salz mit etwas saurem Salz gemengt. Werden die Salzlösungen kochend mit einander gemischt, so ist der Niederschlag hauptsächlich zweidrittelsaures Salz $2(CdO . BO_3) + CdO . HO + 2$ aq.

Borsaures Kali. Die Borsäure verbindet sich mit Kali in mehrfachen Verhältnissen auf trockenem wie auf nassem Wege.

1) Neutrales Salz, $KO . BO_3$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 1 Aeq. (35 Thln.) wasserfreier Borsäure mit 1 Aeq. (69 Thln.) reinem kohlensaurem Kali. Das Salz schmilzt erst nahe der Weissglühhitze, es schmeckt ätzend alkalisch, löst sich in Wasser und scheidet sich aus der syrupdicken Lösung schwierig in undeutlichen, nach Schabus monoklinometrischen Krystallen ab; die Lösung muss bei Abschluss der Luft verdampft werden, an der Luft zieht sie schnell Kohlensäure an (in concentrirter Lösung?), einfach-kohlensaures und doppelt-borsaures Kali bildend; in verdünnter Lösung nimmt sie wahrscheinlich doppelt so viel Kohlensäure auf (s. bei saurem borsauren Natron, S. 325).

2) Zweifach-saures Salz: $KO . BO_3 + HO . BO_3$ Das saure borsaure Kali wird dargestellt, indem man eine Lösung von kohlensaurem Kali bei Siedhitze mit Borsäure übersättigt, und dann reines Kali bis zur stark alkalischen Reaction hinzusetzt; enthielt die Flüssigkeit zu wenig Alkali, so krystallisirt zuerst dreifach- oder fünffach-saures, und danach das doppelt-saure Salz. Das Salz krystallisirt zuweilen mit 4, zuweilen mit 5 Aeq. Krystallwasser; das erstere, $KO . BO_3 + HO . BO_3 + 4$ aq., bildet regelmässige, sechsseitige Prismen, löst sich leicht in Wasser, seine Lösung reagirt stark alkalisch; beim Schmelzen des Salzes bläht es sich stark auf.

Das wasserreichere Salz $KO . BO_3 + HO . BO_3 + 5$ aq. bildet gerade rhombische Säulen mit Winkeln von 98° 35′ mit basischer, brachydiagonaler Endfläche. Es verhält sich im Ganzen wie das vorige

Salz; werden die Krystalle in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, so zerfällt es aber in eine Flüssigkeit und ein festes Salz, welches letztere das vorige Salz mit 4 aq. zu sein scheint.

3) Dreifach-saures Salz, $KO.BO_3 + 2(HO.BO_3) + 6$ aq., wird, wie die vorhergehende Verbindung erhalten, wenn der Lösung eine geringere Menge kaustischen Kalis zugesetzt wird. Es schiesst in rechtwinkeligen Prismen mit vierfach zugespitzten Endflächen an, verändert sich nicht an der Luft, und schmilzt beim Erhitzen ohne sich bedeutend aufzublähen.

4) Fünffach-saures Salz, $KO.BO_3 + 4(HO.BO_3) + 5$ aq., bildet sich, wenn eine siedende Lösung von kohlensaurem Kali mit so viel Borsäure versetzt wird, dass die Flüssigkeit auf Lackmus schwach sauer reagirt; es krystallisirt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Krystalle sind kleine, glänzende Prismen, ähnlich dem analogen Ammoniaksalze, nach Rammelsberg isomorph mit demselben, und seine Zusammensetzung daher: $KO.BO_3 + 4(HO.BO_3) + 4$ aq. Das Salz ist luftbeständig, es löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und reagirt neutral. Es schmilzt unter starkem Aufbrausen. Laurent hatte dieses Salz früher als sechsfach-borsaures Kali beschrieben; bei späteren Analysen fand er, dass es beim Glühen hartnäckig einen Theil seines Wassers zurückhält, wodurch die früheren Borsäurebestimmungen zu hoch ausfielen; er setzt dann seine Zusammensetzung aus theoretischen Ansichten zu $5KO + 24BO_3 + 43HO$, eine Formel die wohl einem Gemenge angehört.

Borsaurer Kalk. 1) Neutrales Salz, $CaO.BO_3 + 2$ aq. (bei 100° C. getrocknet). Dieses Salz wird erhalten durch Fällen von Chlorcalcium mit neutralem borsauren Natron, Abpressen des Niederschlags und Trocknen bei 100° C. Das Salz ist etwas löslich in Wasser, lässt sich daher nicht vollständig auswaschen; es verliert bei 200° C. 1 Aeq. Wasser, selbst bei 300° C. getrocknet, ist es nicht wasserfrei. Im feuchten Zustande zieht es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 100° C. etwas Kohlensäure an. Heisses Wasser entzieht dem Salz Borsäure.

Das neutrale Salz entsteht wahrscheinlich auch beim Fällen von Boraxlösung mit Kalkwasser.

2) Anderthalb-saures Salz. Beim Fällen von Kalksalzen mit gelöstem Borax entstehen Niederschläge, welche namentlich nach dem Auswaschen der Hauptmasse nach wahrscheinlich aus anderthalb-borsaurem Kalk bestehen, gemengt meistens mit wechselnden Mengen von zweifach-saurem Salz, oder zuweilen von neutralem Salz. Rein scheint das anderthalb-saure Salz noch nicht erhalten zu sein, die von Rose aus einem neutralem Kalksalz mit gelöstem Borax erhaltenen Niederschläge sind wohl als Gemenge anzusehen.

Wird die Lösung eines neutralen Kalksalzes mit Borax in der Kälte gefällt, so ist der Niederschlag, nur zwischen Papier ausgepresst und bei 100° C. getrocknet, $= 6(CaO.BO_3) + 4(HO.BO_3) + 13$ aq., bei 200° C. verliert das Salz 10 Aeq. Wasser, bei 300° C. noch etwa 4 Aeq.; erst durch Glühen wird es wasserfrei. Das Salz ist in Wasser etwas löslich, wird schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzt; dabei bildet sich anderthalb-borsaurer Kalk, der, bei 100° C. getrocknet, $= 2(CaO.BO_3) + HO.BO_3 + 4$ aq. ist.

Aus kochenden Lösungen von Chlorcalcium fällt heisse Borsäure-

lösung einen Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet die empirische Zusammensetzung hat $7\,CaO \cdot 10\,BO_3 + 17\,HO$.

Vielleicht gehört auch der Rhodicit hierher, ein Mineral, welches am Ural in kleinen, aber deutlichen Krystallen gefunden ist, sie gehören dem Tetraëder an, sind gelblichweiss, hart und glänzend; sie enthalten wahrscheinlich $3\,CaO$ auf $4\,BO_3$; eine genauere Analyse fehlt (G. Rose).

3) Zweifach-saures Salz, $CaO.BO_3 + HO.BO_3$, erhielt Tünnermann als weissen Niederschlag beim Fällen von Borax mit salpetersaurem Kalk. — Der wasserhaltende doppelt-borsaure Kalk, $CaO.BO_3 + HO.BO_3 + 5$ aq. (nach Ulex, s. unten Borsaurer Natron-Kalk), kommt auch natürlich in weissen Krystallnadeln in der Ebene von Iquique der Republik Ecuador in Südamerika als ein aus dem Boden auswitterndes Salz vor, als Hydroborocalcit oder Hayesit benannt. Bechi hat ein Salz mit anderem Wassergehalt, $CaO.BO_3 + HO.BO_3 + 3$ aq., in einem alten Lagunenkrater gefunden.

4) Vierfach-saures Salz, $CaO.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 6$ aq., scheidet sich beim Kochen von Kalkmilch mit überschüssiger Borsäure als weisser Niederschlag ab.

Borsaurer Kalk mit kieselsaurem Kalk findet sich im Botryolith (s. d. Art.) und im Datolith (s. d. Art.), in Verbindung mit Magnesia im Hydroboracit (s. d. Art.).

Borsaures Kobaltoxydul ist wohl in den Kobalt und Borax haltenden Glasflüssen enthalten. Auf nassem Wege entsteht beim Fällen von gleichen Aequivalenten Kobaltoxydulsalz und Borax in kalten Lösungen ein röthlicher Niederschlag, der hauptsächlich zweidrittel-saures Salz ist, bei 100° C. getrocknet $= 2(CoO.BO_3) + CoO.HO + 3$ aq. Das Salz ist merkbar löslich in Wasser; es lässt sich daher nicht auswaschen. Das Waschwasser ist röthlich und trübt sich auf Zusatz von Kobaltsalz wie von Boraxlösung. Das trockene Salz schmilzt zu einem blauen Glase.

Borsaures Kupferoxyd. Das neutrale Salz scheint noch nicht rein dargestellt zu sein. Nach Tünnermann wird beim Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit überschüssiger Boraxlösung ein blaugrüner Niederschlag erhalten, der neutrales wasserhaltendes Salz sein soll, aber auch immer basisches Salz beigemengt hält; er soll nach dem Trocknen eine dunkelgrüne, harte Masse von glänzendem, muschligem Bruch bilden.

Basische Salze von verschiedenartiger Zusammensetzung bilden sich beim Fällen des Kupfervitriols mit borsauren Alkalien, besonders bei Anwendung von überschüssigem Kupfersalz, namentlich aber bei Anwendung verdünnter Flüssigkeiten und beim Auswaschen der entstandenen Niederschläge.

Wird schwefelsaures Kupferoxyd mit einfach-borsaurem Natron in kalter concentrirter Lösung gefällt, so ist der Niederschlag nach dem Abpressen zwischen Papier ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem basisch-borsauren Kupferoxyd, dessen empirische Zusammensetzung $9\,CuO.5\,BO_3.9\,HO$ ist; beim Auswaschen mit kaltem Wasser wird Borsäure entzogen, und es bleibt zweidrittel-saures Salz zurück: $2(CuO.BO_3) + CuO.HO + 2$ aq.

Werden die concentrirten Lösungen von Kupfersalz und neutralem

borsauren Alkali heiss gefällt, so ist der blaugrüne Niederschlag nach dem Abpressen hauptsächlich wieder halb-saures Salz: $CuO . BO_3 + CuO . \text{H}O$; seine empirische Zusammensetzung: $11\,CuO . 5\,BO_3 . 11\,\text{H}O$. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser bleibt wohl hauptsächlich ein drittel-saures Salz zurück: $CuO . BO_3 + 2\,(CuO . \text{H}O)$; die empirische Zusammensetzung des Niederschlags $= 11\,CuO . 4\,BO_3 . 11\,\text{H}O$.

Kalte concentrirte Lösungen von Kupfersalz und saurem borsauren Natron geben einen Niederschlag, der wenig neutrales Salz neben viel halb-saurem enthält; empirische Zusammensetzung $= 33\,CuO + 20\,BO_3 + 3\,\text{H}O$; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt halbsaures Salz: $CuO . BO_3 + CuO . \text{H}O$ + aq. Der aus heissen concentrirten Lösungen von Kupfersalz und Borax erhaltene Niederschlag ist dieses halb-saure Salz, welches namentlich auch beim Fällen von überschüssigem Kupfersalz mit Boraxlösung entsteht; es bildet nach dem Trocknen ein lockeres, blaugrünes Pulver. Das Salz ist wenig löslich in Wasser, aber kaltes wie heisses Wasser entziehen ihm beim Auswaschen Borsäure und es bleibt ein basisches Salz zurück, beim längeren Auswaschen mit kaltem Wasser ein einviertel-saures Salz: $CuO . BO_3 + 3\,(CuO . \text{H}O$ + aq.

In verdünnten Lösungen bilden sich sehr basische Salze; aus kalten Lösungen scheidet sich ein Niederschlag ab, der $5\,CuO$ auf $2\,BO_3$ und $5\,\text{H}O$ enthält; der aus heissen verdünnten Lösungen erhaltene Niederschlag enthält nach dem Auswaschen mit heissem Wasser auf 10 bis $12\,CuO$ nur 1 Aeq. BO_3, bei längerem Auswaschen noch weniger.

Alle diese Kupferniederschläge enthalten schwefelsaures Natron und basisch-schwefelsaures Kupferoxyd eingemengt, welches ihnen durch Auswaschen nicht entzogen wird, wenigstens schwieriger als die Borsäure.

Bolley hat vorgeschlagen, das borsaure Kupferoxyd, dargestellt durch Fällen aus kalten Lösungen von 2 Thln. Kupfervitriol und 3 Thln. Borax als Ersatz der grünen Arsenikfarben, wie Schweinfurter Grün u. dergl. in der Malerei und beim Tapetendruck zu verwenden; hier sind die basischen Salze weniger anwendbar, weil sie ein mehr oder weniger hellblaugrünes Pulver geben.

Borsaure Magnesia. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch saures-borsaures Natron in der Kälte gar nicht, durch neutrales borsaures Natron nur wenig getrübt. Die Lösung von Magnesiasalz mit neutralem borsauren Alkali versetzt giebt beim Kochen einen starken Niederschlag, der borsaures Natron neben Magnesia und viel Magnesiahydrat enthält. Die klare Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit saurem-borsauren Natron enthält ein Doppelsalz (s. unten); wird die Lösung erhitzt, so bildet sich ein starker Niederschlag, der neben borsaurem Natron und Magnesia viel Magnesiahydrat enthält, sich aber beim Erkalten wieder vollständig löst. Der beim Erhitzen entstandene Niederschlag, der eine wechselnde Zusammensetzung hat, wird durch Waschen mit heissem Wasser zersetzt, indem dieses ihm die Borsäure entzieht.

1) Neutrales Salz, $MgO . BO_3$. a) Das neutrale Salz verbindet sich, nach Laurent, mit 4 Aeq. Wasser zu $MgO . BO_3$ + 4 aq., welches als ein amorpher Niederschlag erhalten wird, beim Fällen von Borax und salpetersaurer Magnesia in heissen Lösungen.

b) Ein anderes Salz, $MgO . BO_3$ + 8 aq., ward von Wöhler er-

halten, als er eine gemengte Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Borax, die zuerst erhitzt und durch Abkühlen wieder klar geworden war, während mehrerer Wintermonate an einem Orte stehen liess, dessen Temperatur öfters unter 0^0 war; es bildeten sich feine, zum Theil $^1/_2$ Zoll lange concentrisch vereinigte wasserhelle Nadeln, die im Wasser unlöslich sind, sich aber in verdünnter Säure lösen; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt das Salz auf Zusatz von Ammoniak wieder in feinen Nadeln nieder. Beim Erwärmen werden die Krystalle unter Wasserverlust undurchsichtig.

Der Boracit von Segeberg in Holstein scheint, nach einer Analyse von Pfaff, wasserfreie neutrale borsaure Magnesia zu sein, während der Boracit von Lüneburg ein saures Salz ist, $3MgO.4BO_3$ (s. Boracit). Nach neueren Untersuchungen von Heintz [1]) enthält das letztere Mineral Chlormagnium und seine Formel ist $= 2(3\,MgO.4\,BO_3) + Mg\,Cl$.

2) Dreifach-saures Salz, $MgO.BO_3 + 2(HO.BO_3) + 6\,aq.$, scheidet sich, nach Rammelsberg, in krystallinischen Krusten ab, wenn eine concentrirte Auflösung von Borsäure mit kohlensaurer Magnesia oder mit Magnesiahydrat gekocht und das Filtrat eingedampft wird.

3) Vierfach-saures Salz, $MgO.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 8\,aq.$, erhielt Laurent bei Wiederholung von Rammelsberg's Versuchen, indem er die durch Kochen von Borsäure mit Magnesia erhaltene Lösung freiwillig verdunsten liess. Zuerst krystallisirte reine Borsäure, dann ein Gemenge von Borsäure und Salz; nur die letsten Krystallisationen hatten gleichbleibende Zusammensetzung.

4) Sechsfach-saures Salz, $MgO.BO_3 + 5(HO.BO_3) + 13\,aq.$, erhielt Rammelsberg beim Erhitzen von Magnesiahydrat mit überschüssiger Borsäure, als ein körniges Salz, welches beim Glühen zu einer porcellanartigen Masse zusammensintert. Es muss einstweilen unentschieden bleiben, ob es eine eigenthümliche Verbindung oder ein Gemenge eines der vorhergehenden Salze mit freier Borsäure ist.

5) Basisches Salz. Der beim Kochen eines Gemenges von schwefelsaurer Magnesia und Borax, so wie beim Kochen des gelösten borsauren Magnesia-Natrons entstehende Niederschlag ist mit kaltem Wasser ausgewaschen, nach Rammelsberg, wasserhaltende dreibasische borsaure Magnesia, $MgO.BO_3 + 2(MgO.HO) + 8\,aq.$ Der in der kochenden Flüssigkeit sich bildende Niederschlag ist gallertartig, nach dem Trocknen ein weisses erdiges Pulver; er löst sich etwas in kaltem Wasser, die schwach alkalische Flüssigkeit trübt sich beim Erhitzen; durch Kochen mit Wasser wird dem Salz Borsäure entzogen und ein basisches an der Luft Kohlensäure anziehendes Salz gebildet.

Wasserfreies dreifach-basisches Salz, $3MgO.BO_3$, hat Ebelmen auf trockenem Wege dargestellt, indem er Magnesia mit Borsäure zusammenschmolz, und die glasige Masse in einer Platinschale einige Tage der stärksten Hitze eines Porcellanofenfeuers aussetzte, bis zum Verflüchtigen der überschüssigen Borsäure. Das basische Salz bleibt in strahligen perlmutterglänzenden Krystallen von 2,987 specif. Gewicht zurück.

Basisch-borsaures Magnesia-Chromoxyd, $6\,MgO.3Cr_2O_3 + 2\,BO_3$, wurde durch fünftägiges Erhitzen von 20 Grm. Chromoxyd mit 15 Grm. Magnesia und 20 Grm. wasserfreier Borsäure in einem Porcellanofenfeuer erhalten; die Verbindung findet sich in den Blasen-

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss. 1859 Jan, S. 105; Chem. Centralbl. 1859, S. 273.

räumen der geschmolzenen Masse in grasgrünen mikroskopischen Prismen von 3,82 specif. Gewicht (Ebelmen).

Basisch-borsaures Magnesia-Eisenoxyd, $6 MgO . 3 Fe_2O_3 + 2 BO_3$, ward in gleicher Weise wie die vorgehende Verbindung durch Schmelzen von 25 Grm. Eisenoxyd, 20 Grm. Magnesia und 25 Grm. Borsäure in kleinen schwarzen prismatischen Krystallen von 3,85 specif. Gewicht erhalten.

Borsaures Methyloxyd. Es existiren mehrere Verbindungen der Art.

1) Zweifach-saures Salz, wasserfreies, $C_2H_3O . 2 BO_3$, wurde von Ebelmen wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt durch Behandlung von wasserfreier Borsäure mit reinem Holzgeist. Die Masse wird wiederholt auf 100⁰ bis 110⁰ C. erhitzt, das Ueberdestillirende zurückgegossen, und wieder bis 110⁰ C. erhitzt, und der Rückstand wie angegeben mit Aether behandelt, die Lösung abgegossen und bis 200⁰ C. erhitzt. Das borsaure Methyloxyd ist eine glasartige bei gewöhnlicher Temperatur zähe Masse, die durch trockne Destillation zersetzt wird in Borsäure und Methyloxyd, durch Wasser in Borsäure zerfällt und Holzgeist; an der Luft erhitzt brennt der Aether mit schön grüner Flamme.

2) Drittel-saures Salz, wasserfreies, $3 C_2H_3O . BO_3$ bildet sich neben Salzsäuregas unter Erhitzung bei Einwirkung von Borchlorid auf wasserfreien Holzgeist; die dabei sich abscheidende leichte Schicht wird rectificirt. Der Aether ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,955 specif. Gewicht, von durchdringendem dem Holzgeist etwas ähnlichen Geruch, sie siedet bei 72⁰ C.; das specifische Gewicht des Dampfes ist 3,66. Dieser Aether löst sich in Alkohol und Aether, wird durch Wasser schnell zersetzt und brennt angezündet mit grüner Flamme.

Borsaures Natron. Borsäure verbindet sich mit Natron auf trockenem wie auf nassem Wege in mehrfachem Gewichtsverhältniss. Es giebt neben dem neutralen mehrere saure Salze, zweifach-, vierfach- und ein fünffach- oder sechsfach-saures Salz, und wahrscheinlich auch ein basisches zweidrittel-saures Salz; alle diese Salze reagiren alkalisch, nur das sechsfach-saure Salz scheint geröthetes Lackmus nicht mehr zu bläuen.

1) Basisches Salz scheint beim Glühen von Borsäure mit überschüssigem kohlensauren Natron zu entstehen, indem (nach Arfvedson) 2 Aeq. Borsäure hierbei 3 Aeq. Kohlensäure austreiben, wonach also $3 NaO . 2 BO_3$ entstehen müsste.

2) Neutrales borsaures Natron, wasserfreies, $NaO BO_3$, wird erhalten durch Erhitzen von 62 Thln. krystallisirter Borsäure oder 191 Thln. krystallisirtem Borax mit 53 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron bei einer bis zum Schmelzpunkt des Silbers gesteigerten Temperatur; die Auflösung der hiebei nicht geschmolzenen Masse in Wasser erfolgt unter Wärmeentwickelung, und beim Abkühlen der heissen nicht zu sehr gesättigten Lösung krystallisirt neutrales wasserhaltendes borsaures Natron, $NaO . BO_3 + 8$ aq., in grossen schiefen rhombischen Säulen mit Seitenkantenwinkeln von 130⁰ und 70⁰. Das Salz schmeckt ätzend alkalisch; an der Luft zieht es sowohl im festen wie im gelösten Zustande schnell Kohlensäure an, welche beim Kochen der Lösung wieder entweicht.

Das Salz schmilzt bei 57⁰ C. in seinem Krystallwasser, nach längerem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich dann ein wasserärmeres

Salz, $NaO . BO_3 + 6$ aq., in undeutlichen Krystallen ab. Beim stärkeren Erhitzen wird das Salz unter Aufblähen wasserfrei, und giebt dann eine leicht zerreibliche schaumige Masse, welche auch noch Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Eine Doppelverbindung, Einfach-borsaures Natron mit Fluornatrium, $NaO . BO_3 + 3 NaF + 8$ aq., wird beim Auflösen beider Salze in der nöthigen Menge Wasser und Verdampfen der Lösung in gelinder Wärme erhalten (s. Fluorborsäure unter Borfluorid S. 279).

3) Zweifach-borsaures Natron, wasserfreier Borax, Boraxglas, $NaO . 2BO_3$, bildet sich beim Schmelzen von wasserfreier Borsäure mit kohlensaurem Natron in dem betreffenden Verhältniss, und wird hauptsächlich auch durch Schmelzen des wasserhaltenden Salzes dargestellt; beim Zusammenbringen mit Wasser nimmt es dasselbe sogleich wieder auf, und geht in wasserhaltendes Salz über.

Vom wasserhaltenden doppelt-borsaurem Natron kennt man vier durch die Menge des Wassers sich unterscheidende Arten.

a) Gewöhnliches zweifach-borsaures Natron, gewöhnlicher oder prismatischer Borax, *Natrum boracicum*, *Biboras sodae*, $NaO . 2BO_3 + 10 HO$ oder $NaO . BO_3 + HO . BO_3 + 9$ aq. Dieses Salz findet sich natürlich in Südamerika in den Gruben von Vinquinta, vorzugsweise aber in Asien (in der Tartarei, Thibet, in Indien und auf Ceylon), wo es aus dem Wasser gewisser Salzseen (dem See bei Teyko-Lumbo, dem See Neebul u. a.) durch Austrocknen gewonnen wird. Das so gewonnene Salz, vielleicht nochmals etwas gereinigt, kommt von hier als roher Borax oder Tinkal seit den ältesten Zeiten nach Europa in den Handel. Der rohe Borax ist selten in grossen regelmässigen Krystallen, meistens bildet er eine weisse oder gelblichweisse Krystallmasse, die sehr unrein, namentlich mit einer fettigen oder seifenartigen Substanz überzogen ist (wie zuweilen angegeben, damit die Krystalle sich beim Transport weniger leicht abreiben), ausserdem aber auch Kalk, Thonerde und Magnesia, zum Theil wohl an Borsäure gebunden, enthält.

Der rohe indische Borax wird nun seit alten Zeiten schon in Europa gereinigt oder »raffinirt«; früher ward die Reinigung nach einem sehr geheim gehaltenen Verfahren vorzugsweise in Fabriken zu Venedig vorgenommen, von wo der reine Borax als „raffinirter oder venetianischer Borax“ (*Borax veneta*) in den Handel kam. Erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ward die Raffinirung von Borax auch in Holland, besonders in Amsterdam eingeführt, dort aber die Methode ebenso geheim gehalten wie in Venedig. Nachdem man jetzt die abzuscheidenden Stoffe kennt, ist die beim Reinigen anwendbare Methode allgemein bekannt, besonders auch durch die Arbeiten von Payen und Cartier.

Beim Raffiniren von Borax werden zuerst die anhängenden fettartigen Substanzen entfernt und dann durch Umkrystallisiren die fremden Salze abgeschieden. Zur Entfernung des fettartigen Ueberzugs der rohen Krystalle übergiesst man den Borax mit Wasser, dem man 0,25 bis 1 Proc. Aetzkalk zugesetzt hat; nachdem die Masse einige Zeit gestanden hat, wird sie umgerührt, die trübe Flüssigkeit abgelassen, und nachdem sie sich geklärt hat, wird das klare Kalkwasser auf den Borax zurückgebracht, was so oft wiederholt wird, als noch

die Flüssigkeit sich trübt. Die abgewaschenen Krystalle werden dann in 2,5 Thle. siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorcalcium versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, worauf die klare Flüssigkeit nach dem unten zu beschreibenden Verfahren zum Krystallisiren gebracht wird.

Zweckmässiger als mit Kalkwasser ist die Reinigung mit schwacher Natronlauge; auf ein mit Leinwand überspanntes Holzgitter, das als Boden eines Filtrirbottichs dient, wird eine 10 bis 12 Zoll hohe Schicht von gepulverten Tinkal gebracht, und mit Natronlauge von etwa 5° B. (1,036 specif. Gewicht) durch wiederholtes Aufgiessen kleiner Portionen ausgewaschen, bis die Lauge, welche anfangs sich durch die fremden Substanzen dunkel färbt, ungefärbt abfliesst, worauf der Borax in der nöthigen Menge siedenden Wassers gelöst, und der auf 25° B. (1,20 specif. Gewicht) concentrirten Flüssigkeit auf 100 Thle. rohen Borax 12 Thle. an kohlensaurem Natron zugesetzt werden.

Clouet [1]) schlägt vor, den Tinkal mit $^1/_{10}$ seines Gewichts an salpetersaurem Natron sorgfältig gemengt zu calciniren, dann zu lösen und zu krystallisiren.

Nachdem es gelungen war, aus dem Wasser der Lagunen in Toskana Borsäure in grösserer Menge zu gewinnen, hat man in Frankreich, namentlich in Paris und Marseille, angefangen, das doppelt-borsaure Natron aus dieser natürlichen Borsäure mit kohlensaurem Natron darzustellen, nach einem von Payen [2]) und Cartier zuerst angegebenen Verfahren. Hiernach werden 1300 Kilogrm. krystallisirtes kohlensaures Natron in 1500 Liter Wasser gelöst, und nachdem die Flüssigkeit zum Kochen gebracht ist, werden 1200 Kilogrm. Borsäure zugesetzt. Die Lösung soll nun, sobald alle Kohlensäure entwichen ist, bei 104° C. sieden, und eine Dichtigkeit von 21° bis 22° B. (1,14 bis 1,15 specif. Gewicht) haben; ist sie dichter oder weniger dicht, so wird Wasser oder Borax in der nöthigen Menge zugesetzt, damit sie das angegebene specifische Gewicht zeigt. Die Lösung bleibt dann in dem hölzernen mit Blei ausgeschlagenen Auflösungsgefäss 12 Stunden stehen, damit sich Sand, Thon, kohlensaurer Kalk u. s. w. absetzen, worauf die klare Flüssigkeit in ein hölzernes mit Blei ausgeschlagenes Krystallisirgefäss, 6 Meter lang, $^1/_3$ Meter tief und 1,7 Meter breit, abgezogen wird; nach 2 bis 3 Tagen ist die Krystallisation beendigt, die Mutterlauge wird dann von den Krystallen abgezogen, mit Wasser verdünnt und von neuem zur Auflösung von Borsäure und kohlensaurem Natron verwendet; nach 3 bis 4 Operationen enthält sie aber viel Glaubersalz; dann lässt man sie auf 30° C. abkühlen, wobei nur Borax krystallisirt, das Glaubersalz aber gelöst bleibt, und vorzugsweise erst bei weiterem Abkühlen krystallisirt, da es bei 33° C. am löslichsten ist; die letzte Mutterlauge giebt beim Eindampfen eine unreine, etwa zur Glasfabrikation verwendbare Salzmasse.

Die Boraxkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge zum Reinigen in kochendem Wasser gelöst, zusammen mit $^1/_{20}$ ihres Gewichts krystallisirtem kohlensauren Natron, bis die Flüssigkeit wieder 21° bis 22° B. zeigt; man lässt sie dann etwa 2 Stunden lang

---

[1]) Polytechn. Journ. v. Dingler, Bd. CXLII, S. 395. — [2]) Payen, Chim. indust., Paris 1849, p. 222, deutsche Bearbeitung von Fehling, Stuttgart 1850, S. 259.

absetzen, worauf die klare Lösung wieder in hölzerne mit dickem Blei ausgeschlagene Krystallisirkufen kommt, von $1^3/_4$ Meter Höhe auf etwa $2^1/_2$ □Meter Durchschnitt.

Nachdem diese Kufen nahezu voll gefüllt sind werden sie sogleich mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt. Das an diesem sich verdichtende Wasser fliesst auf die Salzlauge zurück, und bildet auf der Oberfläche eine Wasserschicht, wodurch hier die Bildung kleiner Krystalle verhindert wird. Sobald nach 16 bis 28 Tagen, je nach der äussern Lufttemperatur, die Flüssigkeit eine Temperatur von 27° bis 28° C. hat, ist der Borax krystallisirt; man zieht die Lauge ab, befreit die Krystalle mittelst eines Schwammes schnell von der anhängenden Mutterlauge, und nachdem sie dann noch einige Stunden in dem zugedeckten Gefäss weiter erkalten, werden sie mit dem Meissel ausgebrochen und auf einem Tisch ausgebreitet an der Luft abgetrocknet.

In neuester Zeit soll auch das aus Südamerika kommende borsaure Kalk-Natron mit kohlensaurem Natron zersetzt zur Darstellung von Borax benutzt werden.

Der gereinigte Borax kommt in grossen Krystallen in den Handel, die so nur bei Arbeit mit grossen Massen erhalten werden können. Der aus toskanischer Borsäure und kohlensaurem Natron in Frankreich dargestellte Borax ist unzweifelhaft reiner als der aus Tinkal durch Raffiniren erhaltene; ersterer hat aber die oft nachtheilige Eigenschaft, Risse nach den Spaltungsflächen zu bekommen, und dann leicht zu zerbröckeln, auch beim Erhitzen leicht fortzuspringen, bei der Anwendung z. B. beim Löthen ein wesentlicher Fehler, der durch sehr langsame Krystallisation aus einer Lauge von passender Concentration, die etwas kohlensaures Natron enthält, verbessert, aber nur gehoben wird, wenn man beim Raffiniren dem Borax etwas Tinkal zusetzt.

Der Borax krystallisirt in grossen durchsichtigen farblosen schiefen rhombischen Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems, meistens Combinationen eines fast rechtwinkeligen rhombischen Prismas mit Abstumpfung der scharfen und der stumpfen Seitenkanten; nach Senarmont [1]) ist an denselben die Mittellinie parallel zur Orthodiagonale die Achse der grössten Elasticität; die Ebene der optischen Achse bildet mit den Normalen zu den orthodiagonalen Prismenflächen Winkel von 106° 35′ und 33° für das rothe Licht, und von 108° 35′ und 35° für das violette Licht. Der scheinbare Winkel der optischen Achse durch zur Mittellinie senkrechte Flächen ist 29° bis 30°. Der krystallisirte Borax leuchtet stark beim Reiben im Dunkeln, er hat einen süsslichen etwas kühlenden alkalischen Geschmack, und ein specif. Gewicht von 1,75 (1,69 nach Filhol). Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

von	0° C.	2,8	Thle. Borax;	von	50° C.	27,4	Thle. Borax;
»	10° »	4,6	» »	»	60° »	40,4	» »
»	20° »	7,9	» »	»	70° »	57,8	» »
»	30° »	11,9	» »	»	80° »	76,2	» »
»	40° »	17,9	» »	»	90° »	119,7	» »

und beim Sieden 201,4 Thle. gewöhnlichen Borax.

Nach Michel und Kraft enthält 1 Liter bei 15° C. gesättigte Boraxlösung bei einem specif. Gewicht von 1,0199 = 38,494 Grm. Borax auf 980,425 Grm. Wasser. Borax löst sich nicht in Alkohol. Die wässerige

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3], T. XLI, p. 336.

Lösung reagirt schwach alkalisch, sie färbt, mit einer weingeistigen hellgelben Curcumatinctur versetzt, diese durch Einwirkung des Alkalis braun, auf Zusatz von wenig Schwefelsäure wird die Lösung durch Neutralisiren des Alkali gelb, wird noch mehr Säure zugesetzt, so wird Borsäure frei, und es zeigt sich jetzt die durch Borsäure hervorgebrachte eigenthümliche rothbraune Färbung. Aus einer nicht zu concentrirten Lösung von 1,17 specif. Gewicht krystallisirt der Borax erst unter 56°C. und dann von unveränderter Zusammensetzung; aus einer concentrirten Lösung von 1,25 bilden sich zwischen 79° und 57°C. Krystalle von octaëdrischem Borax (s. unten S. 325). Die unter 90°C. im Wasserbad abgedampfte Boraxlösung giebt ein krystallinisches Salz, bei 100° C. abgedampft, erhält man ein amorphes Salz (s. S. 325).

Die Krystalle von Borax verwittern an der Luft, nach Sims nur wenn sie kohlensaures Natron enthalten; beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, wobei die Masse sich durch Entweichen desselben aufbläht und dann fest wird, und eine lockere schwammige Masse von calcinirtem oder gebranntem Borax (*Borax usta*) bildet, welche beim Glühen zu einem wasserfreien farblosen Glase schmilzt, dem Boraxglas, oder geschmolzenem wasserfreien borsauren Natron, von 2,36 specif. Gewicht nach Filhol; in Wasser gelöst wird es wieder zu gewöhnlichem prismatischen Borax, wird das wasserfreie Salz gepulvert, so zieht es schon an der Luft allmälig 10 Aeq. Wasser an.

Das zweite Aquivalent Borsäure ist im Borax schwach gebunden, und eine verdünnte Lösung von Borax verhält sich wie ein Gemenge von neutralem borsauren Natron oder selbst von freiem Natron mit freier Borsäure; so verhält sich die mit Lackmustinctur versetzte Boraxlösung beim Verdünnen mit Wasser (s. S. 305.)

Wird eine Lösung von Borax mit überschüssiger Salzsäure versetzt abgedampft, so bleibt ein Gemenge von Chlornatrium mit freier Borsäure als Rückstand.

Leitet man in eine Lösung, welche 1 Aeq. Borax enthält, Kohlensäure, so wird 1 Aeq. davon aufgenommen; diese Absorption erfolgt auch schon beim Stehen der Lösung an der Luft, und auf Zusatz von Weingeist zu der mit Kohlensäure gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich jetzt kein Borax mehr ab. Wird die Boraxlösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und dann mit Weingeist versetzt, so bilden sich auf Zusatz von Aether zwei Schichten; die schwerere enthält Schwefelnatrium, die leichtere obenaufschwimmende aber freie Borsäure.

Das saure borsaure Natron bildet mit manchen schwächeren Säuren Doppelverbindungen, in welchen die Borsäure sich diesen Säuren gegenüber gleichsam als Base verhält. So löst sich arsenige Säure in concentrirter Boraxlösung, beim wiederholten Abdampfen zuletzt bis zur Syrupsconsistenz bleibt, nachdem zuerst der unveränderte Borax auskrystallisirt ist, eine eigenthümliche Verbindung als feste spröde gummiartige Masse, oder beim Abkühlen auf 0° C. als strahlig krystallinische Masse, deren empirische Zusammensetzung $= 3\,NaO\,.\,6\,BO_3\,.\,5\,AsO_3 + 10\,HO$ ist; vielleicht ein Doppelsalz von $NaO\,.\,AsO_3 + 2\,(NaO\,.\,2BO_3\,.\,HO) + 2\,(BO_3\,.\,2\,AsO_3) + 8$ aq. (Schweitzer).

Das saure-borsaure Natron bildet wie das einfach-saure Salz mit Fluornatrium ein Doppelsalz, welches sich als eine Verbindung der Fluorborsäure ansehen lässt (s. d. unter Borfluorid, S. 279).

Weinsäure zeigt ein auffallendes Verhalten gegen Borax; ein Gemenge von Borax und Weinsäure wird an der Luft bald feucht. Wird eine Lösung von Borax mit Weinsteinsäure versetzt, so zeigt sich nach den verschiedenen Gewichtsverhältnissen ein verschiedenes Verhalten; setzt man zu einer Lösung von 2 Atom (382 Thle.) Borax 1 Atom (150 Thle.) Weinsäure, so scheidet sich beim Erkalten etwas Borsäure ab; bei vermehrtem Zusatz von Weinsäure scheiden sich grössere Mengen von Borsäure ab, am meisten, wenn auf 382 Thle. Borax etwa 450 Thle. Weinsäure zugezetzt wurden; nimmt man dagegen noch mehr Weinsäure, so scheidet sich wieder weniger Borsäure ab, und bei Anwendung von 382 Thln. Borax auf 900 bis 1000 Thle. Weinsäure scheidet sich keine Borsäure mehr ab (H. Rose). Hiernach muss man schliessen, dass sich hier ein Doppelsalz bildet, in welchem die Borsäure sich mit der Weinsäure zu einer löslichen Verbindung vereinigt, oder in welchem sie der Weinsäure gegenüber als Base auftritt (s. Borsäureweinstein, S. 272).

Boraxlösung löst auch von gallertartiger Kieselsäure nur eine Spur.

Auch Weinstein verbindet sich mit Borax zu einer löslichen Doppelverbindung dem Boraxweinstein (s. d. Art. S. 270).

Benzoësäure, Gerbsäure und Gallussäure lösen sich viel leichter in Boraxlösung als in Wasser, entweder indem sie die schwächere Borsäure abscheiden, oder weil sie mit der Säure und dem Natron ein Doppelsalz bilden. Endlich lösen sich auch manche in Wasser unlösliche Substanzen, wie Stearinsäure und andere Fettsäuren, Colophon, Schellack und andere Harze in Boraxlösung ebenso leicht wie in schwachen alkalischen Laugen, weil die Lösung von Borax sich ganz wie ein Gemenge von kaustischem Natron mit freier Borsäure verhält.

Beim Schmelzen verbindet sich das saure borsaure Natron mit freien Metalloxyden und zersetzt selbst die kohlensauren Salze derselben; es löst beim Schmelzen leicht die schweren Metalloxyde, damit schmelzbare Doppelsalze bildend; der Borax dient deshalb als Flussmittel beim Schmelzen und beim Löthen von Metallen, so wie bei Löthrohrversuchen; indem er beim Schmelzen oder Löthen die Metalloxyde löst, dient er als Reinigungsmittel und macht namentlich dadurch die zu löthende Metallfläche rein, um das geschmolzene Loth anzunehmen; bei Löthrohrversuchen dient der Borax, weil er mit einigen Metallen farblose, mit anderen eigenthümlich gefärbte Perlen bildet; manche sind durchsichtig, andere undurchsichtig, oder werden es wenigstens bei wiederholtem abwechselnden Erhitzen und Abkühlen durch das „Flattern", so dass Borax hier als ein wichtiges Reagens dient, die einzelnen Metalloxyde zu unterscheiden. Der Borax wird ferner als Zusatz verwendet zur Darstellung leicht schmelzbarer Glasflüsse, als Flussmittel bei Schmelzfarben und bei Gläsern, namentlich zu dem emailartigen Ueberzug bei gusseisernen Geschirren, wobei zuerst ein Gemenge von Quarz, Feldspath und Thon mit Borax auf der reinen Metallfläche angeschmolzen wird, und dann mit einer Borax haltenden Glasur überzogen wird. Hardtmuth in Wien wendet auf Steinzeug statt Bleiglasur eine Glasur aus 1 Thl. Thon, 1 Thl. Feldspath und 2 Thln. Borax an. Nur der hohe Preis des Salzes ist ein Hinderniss seiner häufigeren und allgemeineren Anwendung.

Endlich wird der Borax, obgleich nicht häufig, in der Medicin für sich angewendet, theils für sich sowohl als äusserliches wie als inner-

liches Heilmittel, theils dient er zur Darstellung einzelner pharmaceutischer Präparate z. B. des Boraxweinsteins.

Der künstliche Borax enthält oft etwas freies kohlensaures Natron und geringe Mengen von schwefelsauren Salzen, Chlormetallen, Kalk- und Magnesiasalzen; er muss sich klar in etwa 2 Thln. heissem Wasser lösen, und darf auf Zusatz von Säure keine Kohlensäure entwickeln; die wässerige Lösung soll auf Zusatz von Alkali vollkommen klar bleiben, und mit Salpetersäure angesäuert darf sie weder durch Chlorbarium noch durch salpetersaures Silber getrübt werden. Die Menge des Natron im Borax lässt sich nach Zusatz von etwas Lackmuslösung durch Titriren mit Schwefelsäure bis zur hellrothen Färbung bestimmen, in gleicher Weise wie freies oder kohlensaures Natron, da die freie Borsäure in verdünnter Lösung das Lackmus nur weinroth färbt; aus dem Natron berechnet sich dann die Menge der Borsäure.

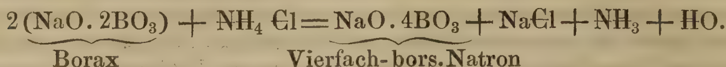
b) Zweifach-borsaures Natron mit 6 Aeq. Wasser, $NaO.BO_3.HO.BO_3 + 5$ aq. ist nur natürlich vorkommend gefunden in einem alten Lagunenkrater (Bechi); künstlich ist es noch nicht dargestellt.

c) Zweifach-borsaures Natron mit 5 Aeq. Wasser. Octaëdrischer Borax, $NaO.BO_3 + HO.BO_3 + 4$ aq. Dieses Salz war von Buron zufällig erhalten, Payen zeigte aber zuerst, wie es sich darstellen lasse, und welche Zusammensetzung es habe. Es bildet sich bei Abscheidung des Borax aus einer concentrirten Lösung bei einer Temperatur zwischen 57⁰ und 79⁰ C. Zu seiner Darstellung wird Borax in so viel siedendem Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit ein specif. Gewicht von 1,246 (30⁰ B.) hat; man lässt dann sehr langsam erkalten, am besten an einem warmen Orte; bei 79⁰ C. fängt die Krystallisation des octaëdrischen Salzes an; sobald die Temperatur der Lauge auf 56⁰ C. gesunken ist, zieht man schnell die Mutterlauge ab, weil sonst auch prismatisches Salz krystallisiren würde. Nach einigen Stunden werden dann die erkalteten Krystallrinden des octaëdrischen Salzes abgelöst und an der Luft getrocknet. Die Krystalle sind reguläre, durchsichtige Octaëder, daher der Name als „octaëdrischer Borax“, sie sind hart und klingend (härter als prismatischer Borax und haben festeren Zusammenhang als dieser), zeigen muscheligen Bruch und haben ein specif. Gewicht = 1,8. An trockener Luft hält das Salz sich unverändert, an feuchter Luft zieht es aber Wasser an und verwandelt sich in gewöhnlichen prismatischen Borax, in dasselbe Salz geht es beim Lösen in Wasser über. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen hinterlässt der octaëdrische Borax wasserfreies Boraxglas, wie das prismatische Salz, aber es zerspringt dabei weniger leicht als dieses, schmilzt schneller und bläht sich weniger auf. Der octaëdrische Borax wäre daher in der Technik zum Löthen und als Flussmittel so gut verwendbar als der gewöhnliche, er hätte sogar noch manche Vortheile, in Bezug auf schnelleres Schmelzen, geringeres Aufblähen, dass er dabei nicht so leicht zerspringt, geschmolzen den Metallflächen gut adhärirt, und dass er weniger Wasser (30 Proc.), als der octaëdrische Borax (47 Proc.) enthält, was den Transport wohlfeiler macht. Dass dieses Salz bis jetzt keine Anwendung gefunden hat, dafür liegt der Grund wohl nur darin, dass die Consumenten an die Form des prismatischen Borax gewöhnt sind, der wegen seines grösseren Wassergehaltes auch einen geringeren Preis haben muss.

d) Amorphes zweifach-borsaures Natron: $NaO.BO_3 + HO.BO_3 + 2$ aq. Wird eine Lösung von gewöhnlichem Borax in Wasser bei

100° C. abgedampft, so scheidet sich ein amorphes durchsichtiges Salz ab, welches bei 100° C. getrocknet die angegebene Zusammensetzung hat. (Schweitzer.)

4) Vierfach-borsaures Natron. $NaO.BO_3.3(HO.BO_3) + 7$ aq. Dieses Salz wird erhalten durch anhaltendes Kochen von 2 Aeq. Borax mit 1 Aeq. Chlorammonium, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Es bildet sich hier:



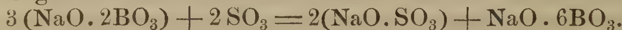
$$\underbrace{2(NaO.2BO_3)}_{\text{Borax}} + NH_4Cl = \underbrace{NaO.4BO_3}_{\text{Vierfach-bors. Natron}} + NaCl + NH_3 + HO.$$

Beim langsamen Verdampfen des Filtrats scheidet sich das Salz in milchweissen durchsichtigen glänzenden und harten Krystallkrusten ab; es löst sich in 5 bis 6 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die Flüssigkeit reagirt basisch; auf Zusatz verdünnter Säure scheidet sich Borsäure ab (Unterschied von Borax); es schmilzt beim Erhitzen ohne sich so stark aufzublähen wie gewöhnlicher Borax (Bolley [1]).

5) Fünffach-borsaures Natron, $NaO.BO_3.4(HO.BO_3) + 7$ aq., wird dargestellt durch Auflösen von 1 Aeq. Borax und 3 Aeq. Borsäure in heissem Wasser; es krystallisirt in kleinen, zu rundlichen Massen vereinigten Krystallen; diese nehmen bei 100° C. nicht an Gewicht ab, und verlieren selbst bei stärkerem Erhitzen schwierig ihre Krystallwasser.

Hieher gehört wahrscheinlich das Salz, welches, nach Laurent, die empirische Zusammensetzung $5NaO.24BO_3 + 55HO$ haben sollte.

6) Sechsfach-borsaures Natron ist im festen Zustande noch nicht dargestellt, vielleicht ist es aber in der Lösung enthalten, welche entsteht, wenn man 3 Aeq. Borax in Wasser gelöst mit 2 Aeq. Schwefelsäure mengt:



$$3(NaO.2BO_3) + 2SO_3 = 2(NaO.SO_3) + NaO.6BO_3.$$

Diese Flüssigkeit röthet Lackmus nicht; setzt man dann noch 1 Aeq. Schwefelsäure zu, so wird begreiflich alle Borsäure frei, und die Lackmustinctur zeigt jetzt die weinrothe durch Borsäure veranlasste Färbung. Fügt man jetzt auch nur noch einen Tropfen Schwefelsäure weiter hinzu, so zeigt sich sogleich die durch freie Schwefelsäure bedingte hellrothe Färbung der Lackmustinctur (Laurent [2]).

Vielleicht auch sechsfach-saures Salz ist dasjenige, welches man erhält, wenn Borax in wässeriger Lösung so lange mit Borsäure versetzt wird, bis die Flüssigkeit nicht mehr basisch reagirt; beim Abdampfen sollen sich tafelartige Krystalle von kühlendem salpeterähnlichen Geschmack bilden, die neutral reagiren und beim Schmelzen 30 Proc. Wasser verlieren (Tünnermann).

Borsaurer Natron-Kalk, saurer, $3(CaO.BO_3.HO.BO_3) + NaO.BO_3.HO.BO_3 + 18$ aq. Nach einer Untersuchung von Helbig [3]) hat ein unter dem Namen „Borsaurer Kalk" in den Handel kommendes, aus Südamerika stammendes Mineral diese Zusammensetzung, und enthält ausserdem etwas Chlornatrium (1,9 Proc.). Es bildet unregelmässige Knollen, die beim Zerbrechen der Hauptmasse nach aus einem Haufwerk durchscheinender Krystallschuppen von Fett-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 122. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 218. — [3]) Polyt. Centralbl. 1858, S. 147; Chem. Centralblatt 1858, S. 584.

glanz bestehen. Stein glaubt, dass diese Substanz die gleiche ist mit dem Hydroborocalcit von Hayes und dem Boronatrocalcit von Ulex (s. d. letzten Art. S. 287).

Borsaure Natron-Magnesia, Zweifach-borsaures Natron mit Anderthalbfach-borsaurer Magnesia ($NaO.BO_3 + HO.BO_3$) + $MgO.BO_3$ + ($MgO.BO_3.HO.BO_3$) + 28 aq. (Rammelsberg.) Dieses Doppelsalz bildet sich beim Mischen von kalten wässerigen Lösungen schwefelsaurer Magnesia und Borax; beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit schiesst es in grossen monoklinometrischen an der Luft verwitternden glänzenden Krystallen an; es löst sich in kaltem Wasser, die wässerige Lösung reagirt alkalisch und wird nicht durch Ammoniak gefällt. Das feste Salz in kochendes Wasser gebracht wird zersetzt, die Lösung des Salzes trübt sich beim Kochen. Der Niederschlag löst sich wieder beim Erkalten; wird die einige Zeit gekochte Flüssigkeit schnell filtrirt, so ist der Rückstand basisch-borsaure Magnesia (s. diese).

Borsaures Nickeloxydul. Beim Fällen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Borax in kalten Lösungen besteht der Niederschlag aus neutralem Salz, $NiO.BO_3$ + 2 aq.; wird dieser Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bleibt anderthalb-basisches Salz, 2($NiO.BO_3$) + $NiO.HO$ + 4 aq. zurück.

Wird der Niederschlag mit Boraxlösung kochend gefällt, und der Niederschlag mit der Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten, so enthält er hauptsächlich zweifach-basiches Salz, $NiO.BO_3 + NiO.HO$.

Borsaures Silberoxyd. Der in salpetersaurem Silberoxyd durch Lösungen von borsauren Alkalien entstandene weisse Niederschlag ist neutrales oder basisches Salz, was namentlich von der Verdünnung der Lösungen und ihrer Temperatur abhängt. Bei Anwendung von sehr verdünnten und namentlich heissen Lösungen fällt, nach H. Rose, reines Silberoxyd nieder.

1) Neutrales Salz, $AgO.BO_3$ soll der flockige Niederschlag sein, der erhalten wird durch Fällen einer mässig verdünnten Silberlösung mit einer concentrirten Boraxlösung; ein weisses Pulver, am Licht sich schwärzend; es löst sich in einem grossen Ueberschuss von Wasser, durch wenig Wasser wird es zersetzt; in gelinder Wärme ist es schmelzbar.

Das wasserhaltende Salz, $AgO.BO_3$ + aq. bildet (gemengt mit etwas Silberoxyd) den käsigen schmutziggelben Niederschlag, der beim Mischen der concentrirten Lösungen von salpetersaurem Silber und neutralem borsauren Natron erhalten wird.

Dieselbe Verbindung entsteht beim Mischen concentrirter kochender Lösungen von Silbersalz mit saurem borsauren Natron.

Diese wasserhaltenden Salze verlieren schon beim Auswaschen mit kaltem, leichter mit kochendem Wasser die Borsäure, wobei zuletzt braunes Silberoxyd zurückbleibt.

2) Saures Salz. Saures borsaures Silberoxyd ist noch nicht rein dargestellt. Nach Rose enthält der bei Anwendung concentrirter kalter Lösungen von neutralem Silbersalz und Borax entstehende weisse Niederschlag 3AgO auf $4BO_3$, und nach dem Auswaschen mit etwas kaltem Wasser, wobei er sich bräunt, 4AgO auf $5BO_3$.

Nach Laurent soll beim Vermischen von Silbersalz mit fünffach-

borsaurem Kali ein doppelt-borsaures Silber erhalten werden, das sich beim Auswaschen theilweise zersetzt.

Borsaurer Strontian. Das neutrale Salz ist noch nicht rein dargestellt. Wird ein Strontiansalz mit borsaurem Alkali gefällt, so entstehen verschieden zusammengesetzte Niederschläge.

1) Anderthalb-borsaures Salz. Beim Fällen von Strontiansalz mit Boraxlösung in der Kälte entsteht ein weisser Niederschlag, der nach dem Abpressen zwischen Papier, bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $6(SrO.BO_3) + 4(HO.BO_3) + 10$ aq. zeigt, also hauptsächlich wohl anderthalb-saures Salz enthält; er verliert bei 200° C. 8 Aeq., bei 300° C. noch 2 Aeq. Wasser, heisses Wasser entzieht dem Salz etwas Borsäure, und es bleibt dann wohl das reine anderthalbfach-saure Salz zurück.

2) Zweifach-saures Salz, $SrO.BO_3 + HO.BO_3 + 3$ aq. (bei 100° C. getrocknet), soll beim Vermischen siedender Lösungen von Borax und Chlorstrontium niederfallen; es reagirt alkalisch, löst sich in 130 Thln. reinem Wasser, leichter bei Gegenwart von Ammoniaksalzen; bei 280° C. verliert es 3 Aeq. Wasser, das vierte erst bei Glühhitze.

3) Vierfachsaures Salz, $SrO.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 3$ aq., wird, nach Laurent, dargestellt durch Kochen des vorigen Salzes mit überschüssiger Borsäure und Abdampfen des Filtrats.

Fünffach-borsaures Kali fällt auch die Strontiansalze, der Niederschlag ist nicht weiter untersucht.

Borsaure Thonerde. Die Lösung von Alaun wird von den gelösten borsauren Alkalien gefällt, die Niederschläge sind, nach Rose, Verbindungen von borsaurer Thonerde mit borsaurem Alkali, gemengt mit schwefelsaurem Salz; Wasser entzieht das letztere grösstentheils und auch das borsaure Alkali, wobei dann basisches Thonerdesalz zurückbleibt.

Wird Kali-Alaun in der Kälte mit überschüssigem neutralen borsauren Natron gefällt, so enthält der voluminöse Niederschlag, zwischen Papier abgepresst, und bei 100° C. getrocknet, ein Doppelsalz: $3(Al_2O_3.HO.BO_3) + NaO.BO_3 + 2$ aq.; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt sechsfach-basisches Salz, $2Al_2O_3.BO_3 + 3HO$ zurück.

Beim Fällen von Kalialaun mit überschüssigem sauren borsauren Natron in der Kälte enthält der Niederschlag, bei 100° C. getrocknet, Thonerde, Borsäure, Natron und Wasser, so dass er sich ansehen lässt als $4(Al_2O_3.2BO_3 + 3HO) + NaO.BO_3.HO.BO_3 + 4$ aq. $+ Al_2O_3.3HO$; Auswaschen mit kaltem Wasser entzieht das borsaure Natron, wobei dann ein basisches Salz $3.Al_2O_3.2BO_3 + 7HO$ zurückbleibt.

Ein neunfach-basisches wasserfreies Salz $3Al_2O_3.BO_3$, hat Ebelmen auf trockenem Wege dargestellt, durch längeres Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Borax im Porcellanofen. Er erhielt so nadelförmige Krystalle von 2,96 bis 3,0 specif. Gewicht.

Borsaures Zinkoxyd. Wird schwefelsaures Zinkoxyd mit Boraxlösung kalt gefällt, so besteht der Niederschlag hauptsächlich aus neutralem borsauren Zinkoxyd; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt dann ein basisches Salz, bei 100° C. getrocknet $= 4(ZnO.BO_3) + 5(ZnO.HO) + 4$ aq.

Wird die Lösung von Zinksalz mit der Boraxlösung kochend

gemischt, so enthält der Niederschlag nach fortgesetztem Kochen ein ähnliches basisches Borsäuresalz, gemengt mit basisch-schwefelsaurem Salz. *Fe.*

Borstickstoff, Stickstoffbor, Aethogen. Eine eigenthümliche, in manchen Beziehungen dem Cyan und den Nitrilen sich anschliessende Verbindung. Formel = BN. Von Balmain[1]) 1842 entdeckt; er hielt diese Verbindung für dem Cyan analog, und nannte sie wegen der Eigenschaft, in der Oxydationsflamme mit schönem phosphorescirendem Lichte zu brennen, Aethogen. Er glaubte Verbindungen desselben mit Metallen (Aethonide) dargestellt zu haben, doch überzeugte er sich später von deren Nichtexistenz. Wöhler[2]) hat zuerst die Zusammensetzung des Borstickstoffs richtig erkannt, seine Zersetzung genau erforscht, und eine einfachere Methode zur Darstellung desselben aufgefunden.

Borstickstoff bildet sich direct, wenn amorphes Bor bei starker Weissglühhitze in einem Strom von reinem Stickstoffgas, leichter wenn es in einem Strom von atmosphärischer Luft von Stickoxydul oder Stickoxydgas erhitzt wird, in welchen letzteren Fällen neben Borstickstoff auch Borsäure entsteht. Es bildet sich auch unter Feuererscheinung und Entwickelung von Wasserstoffgas, wenn amorphes Bor in Ammoniakgas erhitzt wird (Wöhler) und Deville[3]). Es wird weiter aus Borsäure dargestellt durch Erhitzen derselben mit Cyanmetallen (Balmain); oder durch Glühen mit Salmiak (Wöhler); oder wenn Borsäure mit der zur Reduction gerade nöthigen Quantität Kohle gemengt bei heftiger Weissglühhitze in einem Apparat von Kohks aus Gasretorten einem Strom von reinem Stickgas ausgesetzt wird (Wöhler und Deville). Nach Rose[4]) bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von Borsäure und Salmiak und Glühen der trockenen Masse bei Luftabschluss mehr Borstickstoff, als wenn die trockenen Salze gemengt und geglüht werden; bei Luftzutritt geglüht, bildet sich kein Borstickstoff.

Nach Balmain erhält man den Borstickstoff durch einstündiges starkes Glühen von 7 Thln. feingepulverter wasserfreier Borsäure und 20 Thln. Cyankalium, und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser, so wie durch Glühen eines Gemisches von 7 Thln. wasserfreier Borsäure und 9 Thln. Mellan, oder durch Erhitzen von 58 Thln. Cyanquecksilber, 7 Thln. wasserfreier Borsäure und 5 Thln. Schwefel. — Wöhler stellte später dieselbe Verbindung dar durch Glühen von calcinirtem Borax mit entwässertem Blutlaugensalz und entfernte fremde Einmengungen durch Schmelzen mit Salpeter und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser und Salzsäure. Am einfachsten erhält man aber den Borstickstoff, nach Wöhler, auf folgende Weise: 1 Thl. reiner, vollkommen entwässerter Borax und 2 Thle. trockener Salmiak werden aufs Genaueste gemengt, und in einem bedeckten Porcellantiegel oder besser in einem Platintiegel bis zum vollständigen Glühen erhitzt, wobei sich die Salze in der Weise zersetzen, dass Wasser,

---

[1]) Philosoph. Magaz. Oct. 1842; June 1843; July 1843; March 1844; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 422, Bd. XXX, S. 14 u. Bd. XXXII, S. 494.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 70. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 69; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 82; Compt. rend. de l'acad. T. XLVI, p. 185. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 262.

Chlornatrium und Borstickstoff entstehen, denen 1 Aeq. Borsäure beigemengt bleibt:



$$NaO.2BO_3 + NH_4Cl = BN + NaCl + BO_3 + 4HO.$$

Die geglühte ungeschmolzene Masse wird darauf fein zerrieben, zur Ausziehung von Chlornatrium und Borsäure mit einer grossen Menge Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, ausgekocht, und der Borstickstoff auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen.

Aus amorphem Bor lässt sich der Borstickstoff darstellen, wenn man dasselbe in der Muffel nicht zu stark erhitzt, es fängt an zu brennen, und verbrennt bei fortgesetztem schwachen Erhitzen vollständig zu einem Gemenge von Borsäure und Borstickstoff. Noch leichter erhält man den letzteren durch Erhitzen von amorphem Bor in Ammoniakgas oder in Stickoxydul- oder besser in Stickoxydgas; bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt verbrennt es in diesen Gasen unter glänzender Lichtentwickelung, bei Anwendung der Stickoxyde bleibt ein graues Gemenge von wenig Bor mit Borsäure und Borstickstoff; mit Wasser und verdünnter Salpetersäure behandelt, bleibt letztere Verbindung rein zurück (Wöhler und Deville).

Nach keiner der angeführten Methoden hat übrigens der Borstickstoff vollkommen rein erhalten werden können; immer enthält er eine Beimengung von Borsäure, die während der Bildung desselben so vollständig davon eingeschlossen wird, dass sie nicht mit Wasser und Säure ausgezogen werden kann.

Wöhler fand in dem mit Salmiak bereiteten Borstickstoff gegen 9 Proc. Borsäure, also ziemlich nahe 1 Aeq. Borsäure auf 14 Aeq. Borstickstoff; später hat auch Marignac[1]) in dem nach Balmain's Methoden dargestellten Borstickstoff dieselbe Verunreinigung, jedoch in wechselnden Mengen, nachgewiesen. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich diese Beimengung von Borsäure ganz einfach dadurch beseitigen lässt, dass man nicht Borax, sondern neutrales borsaures Natron mit Salmiak glüht: $NaO.BO_3 + NH_4Cl = BN + NaCl + 4HO$, und die fein geriebene Masse zur Ausziehung von Chlornatrium anhaltend mit heissem Wasser auswäscht.

Im trockenen Zustande bildet der Borstickstoff ein leichtes weisses Pulver, in welchem selbst bei 500facher Vergrösserung keine Spur von Krystallisation bemerkt wird. Er verträgt Nickelschmelzhitze, ohne sich zu verändern, und zeichnet sich durch eine merkwürdige Indifferenz gegen Lösungsmittel, selbst gegen concentrirte Säuren und Kalilauge aus. Beim kürzeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt man kaum eine Einwirkung wahr; wird dagegen die Schwefelsäure darüber abgedampft, so tritt eine partielle Zersetzung in Borsäure und Ammoniak ein. Rascher wird der Borstickstoff beim Erwärmen mit concentrirter Flusssäure zersetzt, wobei sich viel Fluorborammonium bildet. Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlorgas bleibt er unverändert, mit Wasserdampf verwandelt er sich dagegen bei Glühhitze in Borsäure und Ammoniak; dieselbe Zersetzung erleidet er beim Erhitzen mit Wasser in einem her-

[1]) Archiv de science phys. et natur. T. XVII, p. 159; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 247.

metisch verschlossenen Glasrohr auf 200° C., so wie beim Schmelzen mit Kalihydrat:



$$BN + 4HO = HO.BO_3 + NH_3.$$

12 Thle. kohlensaures Kali schmelzen, mit 3 Thln. Borstickstoff erhitzt, leichter als kohlensaures Kali für sich allein; die farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; beide Körper haben sich gerade auf umgesetzt in borsaures und cyansaures Kali:



$$BN + 2.KO.C_2O_4 = KO.BO_3 + KO.C_2NO.$$

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Borstickstoff entsteht gleichzeitig Cyankalium. Bei dieser Zersetzung tritt also eine vollständige Desoxydation der Kohlensäure ein. Freie Kohlensäure wird dagegen selbst bei starker Glühhitze nicht vom Borstickstoff zersetzt.

Im möglichst reinen Zustande zeigt der Borstickstoff die Eigenschaft, glänzender als irgend ein anderer Körper mit grünlich weissem Licht zu phosphoresciren, wenn er mit der äusseren Kante einer Flamme in Berührung kommt; im weniger reinen Zustande zeigt er dagegen diese Eigenschaft nicht, oder doch nur in unbedeutendem Grade. Mit diesem Verbrennungsphänomen ist immer eine langsame Oxydation verbunden. Erhitzt man ihn in einer mit Sauerstoff angeblasenen Alkoholflamme, so verbrennt er rasch mit grünlich weisser schwacher Flamme unter Bildung von Borsäuredampf. Wird er mit leicht reducirbaren Metalloxyden erhitzt, so entwickeln sich rothe Dämpfe und die Metalle werden regulinisch abgeschieden. *(Str.) Fe.*

Borsulfid, Borsupersulfid, Schwefelbor oder Schwefelboron. Das der Borsäure entsprechende Sulfid, seine Formel ist = BS_3. Es bildet sich beim Glühen von Bor in Schwefeldampf (Berzelius[1]), oder in Schwefelwasserstoff, sowie beim Erhitzen von Bor mit Schwefelblei (Wöhler und Deville[2]), oder bei der Behandlung von Borsäure mit Kohle und Schwefelkohlenstoff (Fremy[3]), von borsauren Salzen mit Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur (Skoblikoff und Radloff[4]).

Man erhitzt Bor zum Weissglühen in Schwefeldampf, wobei es mit rothem Licht zu Schwefelbor verbrennt; die Umwandlung ist aber unvollständig, weil das entstandene Sulfid einen Theil des Bors überzieht und dadurch seine Verbindung mit Schwefel verhindert. Das reine Product ist weiss, meistens aber wird es von beigemengtem Bor grau erhalten. Um reines Borsulfid zu bekommen, hält man es bei der Darstellung glühend, bis aller Schwefeldampf condensirt ist. Wird amorphes Bor in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so verbindet es sich rasch mit dem Schwefel unter Entwickelung des Wasserstoffs, aber ohne merkbare Lichtentwickelung; hierbei bleibt ein Theil Schwefelbor gemengt mit freiem Bor als eine zusammengesinterte amorphe braune Substanz in dem Schiffchen zurück, während ein Theil des Sulfids sich in dem Schwefelwasserstoffstrom verflüchtigt und sich dann an den Wänden

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. II, S. 145. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 72. Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 90. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 319. Pharm. Centralbl. 1853, S. 113; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 327. — [4]) Petersb. Acad. Bull. T. XII, p. 319; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 301.

der Glasröhre als ein glasartiges geschmolzenes Sublimat krystallinisch absetzt.

Aus Borsäure wird das Schwefelbor dargestellt, indem man Schwefelkohlenstoffdampf über ein Gemenge der Säure mit Kienruss im Schiffchen von Kohle in einer Porcellanröhre bei lebhafter Rothglühhitze leitet; mit der Porcellanröhre sind zwei in Kältemischungen stehende Vorlagen verbunden, in welchen sich der Schwefelkohlenstoffdampf mit dem Schwefelboron verdichtet, während das zugleich sich bildende Schwefelsilicium schon in dem kälteren Theil des Porcellanrohrs sich abgesetzt hat. Man filtrirt das Schwefelbor rasch ab, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Das Schwefelboron ist ein weisser oder gelblicher fester Körper, amorph oder zuweilen krystallinisch; es riecht stechend und schweflig, dem flüssigen Chlorcyan und dem Chlorschwefel ähnlich, sein Dampf greift die Augen an.

Das Schwefelbor, das amorphe wie das krystallinische, zersetzt das Wasser mit grosser Heftigkeit unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff, zuweilen unter Abscheidung von etwas Schwefel (s. unten); es scheint für sich nicht flüchtig zu sein, verflüchtigt sich aber in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas, ähnlich wie Borsäure im Wasserdampf. In einem Strome von Wasserstoff schmilzt es und verliert etwas Schwefel, wohl nur wenn es nicht reines Borsulfid war. Es wirkt auch auf Alkohol und Aether zersetzend ein, wobei sich Schwefel haltende, noch nicht weiter untersuchte Producte bilden.

Es ist früher erwähnt, dass man die Bildung der Borsäure in den Lagunen durch das Vorhandensein eines Lagers von Schwefelbor zu erklären versucht hat (s. S. 293).

Es scheint auch noch ein Borpersulfid zu bestehen; erhitzt man nämlich das Bor im Schwefeldampf nur bis zur Entzündung und lässt es dann im Schwefeldampf erkalten, so erhält man ein Product, welches sich mit Wasser zerlegt und Borsäure und Schwefelwasserstoff bildet, während sich zugleich auch etwas Schwefel als Schwefelmilch abscheidet (Berzelius). *Fe.*

Borwasserstoff soll, nach Davy, sich bilden bei Zersetzung von Boronkalium mit Wasser; nach Wöhler und Deville entsteht es nicht bei Zersetzung von siliciumhaltendem Boraluminium mit Wasser. Wöhler und Deville gelang überhaupt die Darstellung von Borwasserstoffgas nicht, namentlich nicht unter den Umständen, unter denen Siliciumwasserstoffgas entsteht. Beim Auflösen von Boroneisen in verdünnter Salzsäure entwickelt sich Wasserstoffgas, dessen Flamme beim Verbrennen einen grünen Saum zeigte, doch ist es ungewiss, ob das Gas Bor chemisch gebunden enthielt (L. Gmelin). *Fe.*

Bosnine s. Tellurwismuth.

Botryogen, hemiprismatisches Botryogensalz, rother Eisenvitriol, *Néoplase*, *Fer sulfaté rouge*, ein in der Kupfergrube von Fahlun in Schweden vorgekommenes klinorhombisch krystallisirendes Mineral, welches als Zersetzungsproduct eisenhaltiger Kiese kleine aufgewachsene prismatische Krystalle, stalaktitische Gruppen von nierenförmiger, traubiger und anderer Gestalt mit stengliger oder auch derb mit körniger Absonderung vorkommt, nach den Flä-

chen eines klinorhombischen Prisma von 119° 56′ ziemlich deutlich spaltbar, glasglänzend, durchscheinend, hyacinthroth bis ochergelb ist und ochergelben Strich hat. Specif. Gewicht = 2,039, Härte = 2,0 bis 2,5; milde, in kochendem Wasser löslich, gelben Ocher ausscheidend, die Auflösung schwach vitriolisch schmeckend. Vor dem Löthrohr bläht es sich auf, entwickelt schweflige Säure und hinterlässt einen rothen oder schwarzen Eisenrückstand. Nach Gahn und Berzelius[1]) ergab die Analyse schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenoxydoxydul, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia und Wasser, doch wurden von Berzelius die schwefelsaure Kalk- und Talkerde als unwesentlich angesehen, deren Abzug in Verbindung mit nicht bestimmter Menge Wassers keine genaue Formel ergeben kann, weshalb die von Berzelius aufgestellte Formel $3FeO.2SO_3 + 3(Fe_2O_3.2SO_3) + 36HO$ nur als fraglich angenommen werden muss. *K.*

Botryogensalz s. Botryogen.

Botryolith, Faserdatolith, *Chaux boratée siliceuse concrétionnée mamelonnée*, auf der Oestre-Kjenlie Grube bei Arendal in Norwegen vorgekommen und vom Datolith bezüglich der Zusammensetzung durch etwas höheren Wassergehalt unterschieden[2]), ist wahrscheinlich nur eine Varietät des Datolith. Er bildet traubige, nierenförmige Gestalten, welche strahlig-faserig und schalig abgesondert sind, seidenartig schimmern oder matt sind. Weiss, grau oder röthlich bis blass fleischroth, schwach durchscheinend bis an den Kanten, specif. Gewicht = 2,885, Härte = 5,0 bis 5,5. Im Kolben erhitzt, Wasser gebend; vor dem Löthrohr mit Aufblähen leicht zum klaren Glase schmelzbar, die Löthrohrflamme grün färbend; mit Salzsäure vollkommen gelatinirend. Die abweichenden Mengen des Wassers, wie sie von Klaproth[3]) und Rammelsberg gefunden wurden, so wie die deutlichen Verwitterungsproducte des Minerals machen es um so glaublicher, dass es dem Datolith zugehört. *K.*

Bouillontafeln, Suppentafeln. Unter diesem Namen kommen im Handel tafelförmige Massen vor, welche in warmem Wasser gelöst die Fleischbrühe ersetzen sollen. Diese Tafeln werden wohl zum Theil unter Zusatz von Fleisch, hauptsächlich aus Knochen und ähnlichen Substanzen dargestellt; sie enthalten meistens wenig Fleischextract, hauptsächlich Leim. Sind die Bouillontafeln reines Fleischextract, so muss Alkohol von 85° Tr. etwa $^4/_5$ derselben lösen; von den gewöhnlichen Bouillontafeln löst er aber oft weniger als $^1/_{20}$, der Rückstand ist Leim, eine Substanz, die wenig zur Ernährung beitragen kann, wonach sich der Werth des gewöhnlichen Handelsproducts ermessen lässt (vergl. auch Fleisch und Fleischflüssigkeit). *Fe.*

Boulangerit. Unter den verschiedenen Bleierzen ist der Boulangerit, der Formel $3PbS.SbS_3$ entsprechend, ein seltener vorkommendes Mineral. Er fand sich bei Nertschinsk in Sibirien, Molières im Departement du Gard in Frankreich, Ober-Lahr in der Grafschaft

[1]) Afhandl. i Fysik T. IV, p. 316. — [2]) Rammelsberg's Handwörterb. Bd. I, S. 188. — [3]) Beiträge Bd. V, S. 125.

Sayn-Altenkirchen, Wolfsberg am Harz, Boltino in Toscana, am Nasatjeld in Lappland und wurde mehrfach untersucht, wie die Analysen von Boulanger [1]), Thaulow [2]), Bromeis [3]), Brüel [4]) Abendroth [5]), C. Rammelsberg [6]) und Bechi [7]) zeigen. Eine ganz ähnlich aussehende Verbindung derselben Bestandtheile wurde auch bei Przibram in Böhmen, nach A. E. Reuss [8]), gefunden. Das Mineral ist mineralogisch bei Mangel an bestimmbaren Krystallgestalten schwieriger bestimmbar, faserig, schwärzlich-bleigrau, undurchsichtig, metallisch-glänzend, wenig spröde; Härte = 3,0 bis 3,5, specif. Gewicht = 5,75 bis 6,0. Vor dem Löthrohr leicht mit Aufwallen schmelzbar, auf der Kohle Blei- und Antimonbeschlag gebend. Ob der Plumbostib Breithaupt's von Nertschinsk [9]) dazu gehört, lässt sich wegen mangelnder quantitativer Bestimmung nicht behaupten. *K.*

Bournonit, Schwarzspiessglanzerz, Spiessglanzbleierz, Rädelerz, diprismatischer Dystomglanz, Endellione, *Antimoine sulfuré plumbo-cuprifère*, krystallisirt orthorhombisch, oft sehr schöne und flächenreiche Combinationen darstellend, an denen ein orthorhombisches Prisma $\infty P = 93^0 40'$, die Quer-, Längs- und Basisflächen, ein Querdoma $P\bar{\infty} = 92^0 34'$, ein Längsdoma $P\breve{\infty} = 96^0 13'$ und zahlreiche andere Gestalten vorkommen. Die Krystalle sind in der Regel kurz prismatisch bis dick tafelförmig, oft zwillingsartig nach ∞P mit mehrfacher Wiederholung verwachsen, auf- und eingewachsen, zu körnigen Aggregaten verwachsen, unvollkommen spaltbar nach den Längsflächen; auch derb und eingesprengt. Stahlgrau bis bleigrau und eisenschwarz, metallisch-glänzend, undurchsichtig, Strich grau, Härte = 2,5 bis 3,0, specif. Gewicht = 5,7 bis 5,9, wenig spröde. Zahlreiche Analysen ergaben die Formel $2(3PbS . SbS_3) + 3Cu_2S . SbS_3$; vor dem Löthrohr stark zerknisternd, leicht zur schwarzen Kugel schmelzbar, auf der Kohle Blei- und Antimonbeschlag und mit Soda ein Kupferkorn gebend; in Salpetersäure auflöslich, Schwefel und Antimonoxyd abscheidend, die Farbe der Auflösung ist blau gefärbt. Das auf Kupfer und Blei benutzte Mineral ist nicht selten und findet sich auf Gängen in krystallinischen Schiefern und Uebergangsgebirgen, wie beispielsweise im Kirchspiel Endellion bei Redruth in Cornwall, Neudorf, Clausthal, Wolfsberg und Andreasberg am Harz, Kapnik in Siebenbürgen (hier das durch vielfache Zwillingsbildung bekannte Rädelerz), Oberlahr in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen, Servoz in Savoyen u. s. w. *K.*

Bouteillenglas, Flaschenglas, s. Bd. III, S. 540.

Bouteillenstein, Pseudochrysolith, heisst wegen der dunkelbouteillengrünen Farbe ein bei Thein an der Moldau in Böhmen in rundlichen und eckigen Stücken auf den Feldern vorkommendes, dem Obsidian verwandtes Mineral, nach Klaproth 88,5 Proc. Kieselsäure, 5,7 Thonerde, 2,0 Kalk und 1,7 Eisenoxyd enthaltend.

---

[1]) Annal. de min. [3.] T. VII, p. 575. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 216. — [3]) Notizenbl. S. 18. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 281. — [5]) Ebend. Bd. XLVII, S. 493. — [6]) Ebend. Bd. LXVIII, S. 509. — [7]) Americ. Journ. T. XIV, p. 60. — [8]) Wiener Akad. Bd. XVII, S. 149. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 442.

Boyle's rauchende Flüssigkeit, *Spiritus fumans Boylii*, flüchtige Schwefelleber, s. Bd. I, S. 753.

Bowenit, ist nach den Analysen von L. Smith und G. Brush[1]) eine Abänderung des Serpentins, welche von Smithfield auf Rhode Island stammend, sich durch ihr nephritähnliches Aussehen und durch wenig höhere Härte unterscheidet. *K.*

Bragit nannten D. Forbes und T. Dahll ein in der Nähe von Arendal in Norwegen vorgekommenes Mineral, welches wahrscheinlich quadratisch krystallisirt und unebenen Bruch hat. Braun, halbmetallisch glänzend, in Splittern durchscheinend; specif. Gewicht = 5,13 bis 5,36, Härte = 6,0 bis 6,5; spröde, Strich gelbbraun. Im Kolben stark decrepitirend und Wasser gebend. Vor dem Löthrohr wird es gelb und schmilzt nicht; mit Borax giebt es ein Glas, welches warm bräunlichgelb, beim Abkühlen grün, dann grünlichgelb wird; mit Phosphorsalz ebenso und ein Kieselskelett gebend[2]). In wie weit es dem Fergusonit verwandt ist, lässt sich hiernach nicht bestimmen. *K.*

Branchit, dem Hartit nahe verwandt, aus der Braunkohle von Monte Vaso in Toscana, ist farblos, durchsichtig, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos, wird durch Reiben elektrisch. Specif. Gewicht = 1,0. Bei 75° C. schmelzbar zu gelber Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt; angezündet verbrennbar mit Rauch und schwachem Geruch, keinen Rückstand lassend. In Alkohol löslich, beim Verdampfen in Krystallblättchen sich ausscheidend. In flüchtigen und fetten Oelen löslich. Piria[3]) fand es der Formel C_9H_8 entsprechend und das specif. Gewicht = 1,0442. *K.*

Branderz heisst das in den Quecksilbergruben bei Idria sich findende Gemenge von Lebererz mit bituminösem Schiefer.

Brandesit s. **Brandisit**.

Brandharze und Brandöl, s. **Brenzharze und Brenzöl**.

Brandisit, Disterrit, vom Monzoni im Fassathale in Tirol, bildet hexagonale Tafeln von schwärzlichgrüner bis röthlichbrauner Farbe, hat Perlmutterglanz auf den Basisflächen, Glasglanz auf den Prismenflächen, ist an den Kanten durchscheinend, basisch spaltbar, spröde; specif. Gewicht = 3,01 bis 3,06; Härte = 4,0 bis 5,0. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, mit Flüssen Eisenreaction und Kieselskelett gebend. F. v. Kobell[4]) fand darin 20,0 Proc. Kieselsäure, 43,2 Thonerde, 3,6 Eisenoxyd. 25,0 Magnesia, 4,0 Kalk, 0,6 Kali, 3,6 Wasser. Beginnende Umänderung scheint jedoch ein Hinderniss zu sein die richtige Ansicht über dieses Mineral zu gewinnen. G. J. Brush[5]) hält den Wassergehalt für unwesentlich und glaubt, dass der Brandisit, Xanthophyllit und Holmesit identisch seien. *K.*

Brandöl s. **Brenzöl**.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 165. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 445. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 984. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 154. — [5]) Sill. Americ. Journ. T. XVIII, p. 407.

Brandsäure. Diese Bezeichnung brauchte Unverdorben[1]) für ölige mit Kalihydrat verbindbare Substanzen, welche sich in verschiedenen Brenzölen finden und nach seiner Ansicht die Ursache des unangenehmen und penetranten Geruchs der Brenzöle sind. Zur Darstellung der sogenannten Brandsäuren destillirt er das betreffende Brenzöl wie Hirschhornöl u. dgl. nach Zusatz von $^1/_8$ Thl. Kalihydrat mit 6 Thln. Wasser, so lange ein riechendes Destillat übergeht; der flüssige Rückstand wird vom Theer abgegossen, mit 2 Thln. Wasser verdünnt, nach dem Filtriren der Luft ausgesetzt und unter wiederholtem Wasserzusatz so lange abgedampft, bis er nicht mehr riecht. Man versetzt jetzt die Salzlösung mit Schwefelsäure, so lange Theer ausgeschieden wird, und destillirt die Flüssigkeit, wobei mit dem Wasser jetzt die sogenannte Brandsäure übergeht und sich in der Vorlage theils am Boden des wässerigen Destillats, theils auf seiner Oberfläche schwimmend sammelt.

Unverdorben hat in dieser Weise verschiedene Brandsäuren dargestellt, die Bernsteinbrandsäure, die Colophonbrandsäure, die Brandsäuren verschiedener Schleimharze, die Guajakbrandsäure (aus dem betreffenden Harze), die Thierbrandsäure (aus Hirschhornöl) u. s. w.

Die Brenzsäuren aus den verschiedenen Substanzen sind verschiedenartige Gemenge (Phenol, Kreosot u. dgl.) und stimmen daher in den Eigenschaften durchaus nicht mit einander überein; sie zeigen einen starken empyreumatischen Geruch, sind gelblich gefärbt, schmecken stechend und brennend, nicht sauer, schwimmen zum Theil auf Wasser, zum Theil sinken sie darin unter, sind weniger löslich in Wasser, leichter in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. An der Luft färben sie sich meistens dunkler.

Diese Brandsäuren sind schwache Säuren, ihr Dampf röthet Lackmus, sie verbinden sich mit Basen, zerlegen aber nicht die kohlensauren Salze. Die Salze der Brandsäuren sind nicht näher bekannt; ihre Auflösungen sollen sich, nach Unverdorben, an der Luft in buttersaure Salze verwandeln, was aber in keiner Weise nachgewiesen ist. *Fe.*

Brandschiefer, *Schiste bituminifère*; *bituminous shale*, werden mit Kohlenstoff imprägnirte Thonschiefer oder Schieferthone der Schwarz- und Braunkohlenformation genannt, welche wegen des reichlichen Gehaltes an Kohlenstoff oder Bitumen angezündet brennbar sind und zum Theil in unreine thonige Kohlenvarietäten übergehen. Er ist schwarz und entwickelt beim Brennen bituminösen Geruch. *K.*

Brandsilber, syn. **Feinsilber,** Bd. I, S. 67.

Branntwein, *Aqua vitae*, *Eau de vie*, *brandy*, nennt man unreinen wässerigen Weingeist von etwa 36 bis höchstens 55, meistens zwischen 40 und 50 Vol.-Proc. Alkoholgehalt, der durch Destillation einer gegohrenen Flüssigkeit der „weingahren Meische“ erhalten wird. Der Name Branntwein wird von der Darstellungsweise des Branntweins abgeleitet, weil er durch Destillation oder „Brennen“ erhalten wird, zuweilen von seinem brennenden Geschmack. Man benutzt zur

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 262 u. 402; Bd. XI, S. 59.

Darstellung von Branntwein, in der Branntweinbrennerei, sehr verschiedenartige Materialien, wonach dann das Product verschiedene Benennungen erhält. In Weinländern stellt man Branntwein durch Destillation von Wein, Weintrestern u. dergl. dar (Cognac, Weinspiritus, Franzbranntwein, französischer Sprit); oder man verwandelt den Zucker zuckerhaltender Flüssigkeiten durch Gährung zuerst in Weingeist, und destillirt oder brennt nach vollendeter Gährung die weingahre Meische zur Gewinnung des Branntweins, so stellt man Branntwein dar aus gegohrener Zuckerlösung von Zuckerrohrsaft (den Rhum) oder Palmensaft (Toddy genannt) oder aus dem vergohrnen Saft zuckerhaltender Früchte wie Kirschen, Himbeeren, Heidelbeeren (Kirschwasser, Himbeer- oder Heidelbeergeist) oder Zwetschen (Zwetschengeist, Slibonitza in Ungarn); hierher gehört auch der Branntwein, welchen die Tartaren, Kalmücken und Kirgisen aus Kameel-, Pferde-, Kuh- oder Ziegenmilch durch Gährung und rohe Destillation bereiten, nach dem geringeren oder grösseren Gehalt an Alkohol, und bei den verschiedenen Völkerschaften sehr verschieden benannt, daher die Namen Araca, Arsa, Airak, Arki, Chonso, Chor u. a. angeführt werden. Endlich wird der Branntwein häufig aus Stärkmehl haltenden Substanzen dargestellt, indem man die Stärke durch Einwirkung von Diastase zuerst in Zucker und dann durch Gährung in Weingeist überführt. In dieser Weise wird namentlich aus Reis der Arrac, aus Getreide der Kornbranntwein (aus Hafer der Whisky) aus Kartoffeln der Kartoffelbranntwein u. s. w. erhalten.

Diese verschiedenen Branntweine enthalten ausser Weingeist und Wasser immer noch geringe Mengen flüchtiger riechender Stoffe, welche meistens einen eigenthümlichen hinreichend charakteristischen Geruch und Geschmack zeigen, um daraus das zur Darstellung des fraglichen Branntweins verwendete Material zu erkennen, so beim Weinbranntwein, bei dem Branntwein aus Früchten, aus Getreide u. s. w. Manche dieser flüchtigen Substanzen, deren Natur im Ganzen wenig bekannt ist, haben einen angenehmen Geruch (Weinöl), andere haben einen widrigen, unangenehmen Geruch und Geschmack (Fuselöl), und diese letzteren werden besonders als Fusel, der Geruch des Branntweins als fuselig bezeichnet (vergl. Pelargonsaures und Oenanthylsaures Aethyloxyd, Amylalkohol, Butylalkohol und Fuselöl). Diese riechenden Stoffe bedingen bei dem zum Trinken bestimmten Branntwein den Werth desselben viel mehr als sein Gehalt an Alkohol.

Wenn der Branntwein nicht zum Genuss, zum Trinken dienen soll, sondern für technische Zwecke verwendet wird, so muss ihm meistens durch wiederholte Destillation Wasser entzogen werden, um ihn in gewöhnlichen Alkohol (*Spiritus vini rectificatus*, oder *rectificatissimus*) zu verwandeln. Die neueren Brennapparate sind nun der Art eingerichtet, dass bei der Destillation der Meische durch successive Abkühlung zuerst das Wasser, später erst der stärkere Alkohol verdichtet wird, so dass man aus der gegohrenen Meische in einer Operation wässerigen Weingeist selbst bis zu etwa 90 Proc. erhält, daher die Branntweinbrennerei später unter Spiritusfabrication beschrieben werden soll. Nur der ausschliesslich zum Genuss bestimmte Branntwein (Cognac, Rhum, Arrak, Kirschwasser, Heidelbeer- und Himbeergeist, Whisky) wird als schwächerer Branntwein gewonnen, während der Getreide- und Kartoffelbranntwein aus Spiritus durch Verdünnen mit

Wasser erhalten werden. Die relativen Quantitäten von Wasser und Weingeist richten sich natürlich nach der Stärke des ersteren und der Stärke, welche der Branntwein erhalten soll. Das Nähere über die hier nöthigen Verhältnisse s. unter Alkoholometrie Bd. I, S. 502. *Fe.*

Branntweinbrennerei s. Branntwein und Spiritusfabrication.

Branntweinschlempe, der bei dem Abdestilliren der vergohrnen Meische bleibende Rückstand (s. Spiritusfabrication).

Brasileïn[1]), nennt Preisser den rothen Farbstoff, der sich aus seinem farblosen Brasilin durch Oxydation bildet; dieses Brasileïn giebt mit Bleioxyd einen Lack, dessen Zusammensetzung angeblich $2\,PbO \cdot C_{36}H_{14}O_{14}$ ist, während das Brasilinbleioxyd nach seiner Angabe $PbO \cdot C_{36}H_{14}O_{12}$ ist, was so freilich eine einfache Erklärung für die Färbung an der Luft giebt, deren Richtigkeit zu beweisen einer weiteren Untersuchung überlassen werden muss. *Fe.*

Brasilienholz, Brasilietholz, } verschiedene Sorten von Fernambuk- oder Rothholz s. Bd. VI, S. 909.

Brasilin hat Chevreul einen von ihm aus dem Brasilien- oder Fernambukholz dargestellten Farbstoff genannt. Er zieht das Farbholz mit warmen Wasser aus, und dampft die Auflösung ab, um die darin enthaltene freie Essigsäure zu verjagen. Der trockene Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Bleioxyd geschüttelt, um alle freien Säuren fortzunehmen, das Filtrat dann nochmals zur Trockne abgedampft, und nun in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Leim gefällt zur Abscheidung von Gerbsäure; jetzt muss das Filtrat nochmals abgedampft und wieder in Alkohol gelöst werden, um den überschüssigen Leim zu entfernen. — Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt dann das Brasilin in rothgelben Nadeln. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die Lösung ist schön roth, wenn sie keine freie Säure enthält; ein Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoff macht sie schmutzig gelb, Fluorwasserstoff zuerst gelb, dann grüngrau, Phosphorsäure und Citronsäure färben sie schön und dauerhaft gelb, während Essigsäure ihr eine gelbrothe Färbung ertheilt, beim Verdampfen an der Luft aber damit einen schön rothen Rückstand giebt. Die durch Citronsäure hervorgebrachte gelbe Farbe eignet sich zum Färben auf Wolle oder Seide.

Durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Unterschwefelsäure, sowie durch Borsäure wird der Farbstoff gebleicht und zerstört; ebenso wirken Zink und verdünnte Säure, wenn sie mit Brasilin in Berührung kommen.

Alkalien verwandeln die rothe Farbe einer Brasilinlösung in Violett oder Blau, daher Fernambukinfusum als Reagens auf die genannten Basen dient; mit Thonerdehydrat bildet das Brasilin einen mehr carmoisinrothen Lack.

Preisser giebt an, aus Fernambukholz, durch Behandeln mit ba-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 369 (vergl. damit Bd. LXII, S. 129); Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 139; u. Pharm. Centralbl. f. 1844, S. 386.

sisch-salpetersaurem Bleioxyd und Zersetzen der gebildeten Verbindung durch Schwefelwasserstoff, einen farblosen Körper erhalten zu haben, den er Brasilin nennt, und der nach ihm mit Bleioxyd eine farblose Verbindung = $PbO . C_{36}H_{14}O_{12}$ giebt. Das Brasilin geht durch Oxydation in das schön gefärbte Brasileïn über, nach Preisser durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff. Die zweifelhaften Angaben machen es unnöthig, die Eigenschaften des Brasilins von Preisser näher zu beschreiben (vergl. Brasileïn). *Fe.*

Brassica. Zu dieser in die Familie der Cruciferen gehörigen Pflanzengattung gehören mehrere höchst wichtige Culturpflanzen; namentlich die verschiedenen Kohlarten (*Brassica oleracea*), die Kohlrübe (Kohlrabi, *Br. oleracea napobrassica*) und der Reps oder Raps, diese werthvolle Oelpflanze (*Br. Napus*), und die weisse Rübe (*Br. Rapa var. esculenta*). Wie bei den meisten Culturpflanzen finden sich bei den genannten oft verschiedene Spielarten, deren Nomenclatur ungenau und höchst wechselnd ist (s. nachstehende Tabelle S. 340 u. 341).

Brassica oleracea, Kohl. Hierher gehören verschiedene Arten, der Weisskohl oder das Weisskraut (*Br. oleracea capitata*), der grüne Kohl (*Br. ol. var. acephal. quercifol.*) u. a.

Das frische Weisskraut enthält 0,2, das getrocknete Kraut 3,7 Proc. Stickstoff (Boussingault[1]). Anderson[2]) untersuchte den jungen Kohl vor Bildung der Herzblätter (a), die äusseren Blätter von vollkommen reifem Kohl (b), und die Herzblätter des letzteren (c) und fand hierbei in 100 folgende Zahlen:

	a.	b.	c.
Proteïnkörper	2,1	1,6	0,9
Faser, Gummi und Zucker	4,5	5,0	4,1
Asche	1,6	2,2	0,6
Wasser	91,8	91,1	94,4

Nach Sprengel[3]) enthält der weisse Kohl in lufttrockenem Zustande 52,5 Proc. in Wasser, 19,3 Proc. in verdünnter Kalilauge lösliche Stoffe, 25,6 Proc. Holzfaser; ausserdem Wachs, Chlorophyll u. s. w. Die Asche des Kohls ist von Way und Ogston[4]) (Kraut und Strunk Nr. 1 und 2), von Sprengel (Nr. 3) und von Stammer[5]) (Nr. 4) untersucht.

Brassica oleracea napobrassica, Kohlrübe, Kohlrabi. Die fleischige rübenartige Wurzel oder der Wurzelstock dieser Pflanze enthält nach C. Sprengel[6]) in 100 Thln. 9 Thle. trockene Substanz und 91 Thle. Wasser. Die Blätter enthalten 14 Thle. Trockensubstanz und 86 Thle. Wasser. In 100 Thln. der trockenen Substanz sind 41,4 in Wasser, 38,2 in Kalilauge lösliche Theile; 18,5 Faser, ferner Wachs, Fett u. s. w.

Die Asche der Knollen und der Blätter ist von Sprengel (Nr. 5 und 6) und von Way und Ogston Nr. 7 und 8) untersucht.

Brassica Napus, Raps, Reps, die zur Gewinnung des Rüböls in

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 337. — [2]) Chem. Centralbl. 1856, S. 232. — [3]) Journ. f. techn. u. öconom. Chem. Bd. XIII, S, 485. — [4]) Journ. of the Royal Agric. Soc. of England, Vol. VII, part 2, Vol. XI, part; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 671, 1850, S. 668. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 294. — [6]) Journ. f. techn. u. öconom. Chem. Bd. XIII, S. 477.

	Brassica oleracea.			
	Way und Ogston.		Sprengel.	Stammer.
	1. Kraut.	2. Strunk.	3.	4.
Asche von 100 Thln. frischer Pflanzen	0,7	1,2	—	—
„ „ 100 „ lufttrockener Pflanzen	—	—	—	—
„ „ 100 „ bei 100° C. getrockneter Pflanzen	10,00	—	7,55	11,62
Die Asche enthält in 100 Thln.				
Kali	40,9	40,9	31,3	48,3
Natron	2,4	4,0	12,0	—
Kalk	15,0	10,6	23,1	12,6
Magnesia	2,4	3,8	0,3	3,7
Thonerde	—	—	0,2	—
Eisenoxyd	0,8	0,4	0,1	1,8
Schwefelsäure	7,3	11,1	12,7	8,3
Kieselsäure	1,6	1,0	2,8	0,4
Kohlensäure	16,7	6,3	—	—
Phosphorsäure	12,5	19,6	10,4	16,9
Chlorkalium	—	—	—	9,3
Chlornatrium	Spur.	2,1	6,0	—

	Brassica rapa.			
	Eggers. 14.	Baer. 15.		Stammer. 16.
	Oelkuchen.	Samen.	Stroh.	Rüben.
Asche von 100 Thln. frischer Pflanzen	5,70	—	—	0,46
„ „ 100 „ lufttrockener Pflanzen	—	4,58	4,41	—
„ „ 100 „ bei 100° C. getrockneter Pflanzen	6,13	—	—	7,00
Die Asche enthält in 100 Thln.				
Kali	21,9	16,1	16,5	46,5
Natron	—	1,1	1,3	—
Kalk	8,6	11,3	25,4	13,1
Magnesia	14,7	10,4	11,0	1,6
Thonerde	—	0,5	0,2	—
Eisenoxyd	4,5	1,0	1,2	—
Schwefelsäure	1,6	7,9	5,5	9,9
Kieselsäure	13,1 [1]	9,2	3,4	1,0
Kohlensäure	2,1	6,9	27,6	—
Phosphorsäure	32,7	34,0	4,0	15,5 [2]
Chlorkalium	0,2	—	—	10,6
Chlornatrium	0,5	0,8	3,2	—

[1] Mit Sand gemengt. — [2] und 1,5 basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

Brassica oleracea napobrassica.				Brassica Napus.				
Way und Ogston.		Sprengel.		Liebig.	Erdmann.	Rammelsberg.	Weber.	
5. Knollen.	6. Blätter.	7. Knollen.	8. Blätter.	9. Körner.	10. Körner.	11. Körner.	12. Körner.	13. Stroh.
—	—	0,95	2,80	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2,39	3,41
7,05	12,90	8,09	18,54	5,19	4,03	4,44	—	—
37,6	17,8	36,3	9,3	22,5	22,7	25,7	22,9	24,9
13,3	8,1	2,8	—	0,2	—	—	—	6,5
11,8	34,2	10,2	30,3	11,8	14,6	13,2	17,3	32,8
4,0	3,2	2,3	3,6	11,1	12,0	11,6	15,5	5,4
0,5	0,2	—	—	—	—	—	—	—
0,5	0,9	0,4	5,5	1,7	2,4	0,6	0,7	1,7
12,6	14,0	11,4	10,6	6,7	0,7	0,5	0,5	1,2
6,7	7,1	0,8	9,6	6,0	—	1,1	2,0	4,1
—	—	10,2	9,0	—	—	—	—	14,7
5,8	5,4	13,5	9,4	39,1	47,5	47,0	41,6	4,5
—	—	—	6,0	—	—	—	—	2,1
6,1	7,8	11,9	6,7	0,8	—	—	—	—

Brassica rapa.

Way und Ogston.

17.		18.		19.		20.
a. Rüben.	b. Blätter.	a. Rüben.	b. Blätter.	a. Rüben.	b. Blätter.	Samen.
0,75	1,97	1,09	1,19	0,59	1,28	3,67
—	—	—	—	—	—	—
6,00	16,40	8,41	10,80	7,40	15,20	3,98
23,7	14,7	36,9	13,5	48,5	12,7	21,9
14,7	12,4	8,0	4,6	—	—	1,2
11,8	28,5	6,5	35,1	6,7	28,7	17,4
3,3	2,6	2,5	1,7	2,3	2,8	8,7
—	—	—	—	—	—	—
0,5	3,0	0,1	0,6	0,6	0,8	1,9
16,1	10,4	11,7	6,7	12,8	7,8	7,1
2,7	8,0	2,7	1,2	0,9	2,0	0,7
10,7	6,2	12,6	13,8	14,8	14,6	0,8
9,3	4,9	8,8	4,6	7,6	3,1	40,1
—	—	—	—	—	15,5	—
7,1	12,4	10,0	18,0	5,4	10,7	—

verschiedenen Spielarten cultivirte Pflanze. Bei Untersuchung von Zwergraps fand Way[1]) in 100 Thln. frischen Samen 4,2 Stickstoff, 37,8 Fett, 3,3 Asche, 6,5 Wasser. Von der Asche des Samens und des Strohs von *Br. Napus* sind zahlreiche Analysen angestellt von verschiedenen deutschen Chemikern auf Veranlassung des Landes-Oeconomie-Collegium in Berlin[2]), von Way und Ogston[3]); es genüge hier einige derselben anzuführen: Rapssamen (Nr. 9) von Liebig, (Nr. 10) von Erdmann, (Nr. 11) von Rammelsberg; Asche von Körner und Stroh (Nr. 12 und 13) von Weber, von Rapsölkuchen von Eggers[4]) (Nr. 14), von Baer[5]) (Nr. 15), der angiebt, dass man die Körner abreiben müsse, um sie frei von mechanisch anhängender Kieselerde zu haben.

Brassica Rapa die weisse Rübe, Steckrübe. Von dieser in vielen Spielarten vorkommenden Wurzel ist die Asche untersucht von Herapath, von Stammer (Nr. 16.), und die Asche der Rüben und Blätter (Nr. 17., 18. und 19.), sowie der Samen (Nr. 20.) von Way und Ogston.

Herapath[6]) erhielt aus der frischen Rübe 0,65, aus der getrockneten 7,41 Proc. Asche, diese enthielt 72,4 in Wasser lösliche (A) und 27,5 darin unlösliche Theile (B.):

A.

Kohlensäure	14,7
Schwefelsäure	2,1
Phosphorsäure	4,5
Kali	39,1
Chlornatrium	11,9

B.

Kohlensaurer Kalk	3,3
Kohlensaure Magnesia	4,0
Basisch phosphorsaurer Kalk	19,2
Kieselsäure	1,0
Gyps, phosphorsaure Magnesia und Eisenoxyd	Spur.

Fe.

Brassinsäure. Eine feste krystallisirbare Fettsäure, (1853) von Websky[7]) dargestellt; Formel nach Websky $HO.C_{45}H_{42}O_3$; nach Städeler[8]) $HO.C_{44}H_{41}O_3$. Der Erfahrung nach kommt eine ungerade Anzahl Atomen Kohlenstoff nicht vor, so ist deshalb schon die letztere Formel als die richtigere anzunehmen, die von Websky erhaltenen Resultate passen überdies auch hinreichend genau zu dieser Formel. Darnach ist die Brassinsäure jedenfalls isomer, wahrscheinlich aber identisch mit der aus dem fetten Senföl von Darby[9]) erhaltenen Erucasäure (s. d. Art.). Die Brassinsäure gehört in die homo-

[1]) Journ. of the Royal Agric. of England, Vol. X, part 2; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 207. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849. — [3]) A. a. O. Tab. D und E zu S. 656. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 656. — [5]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXVI, S. 285; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 710. — [6]) Chem. Soc. Quat. Journ. Vol. II, pars 4; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 381; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 682. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 449; Pharm. Centralbl. 1853, S. 808. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 133; Pharm. Centralbl. 1853, S. 811. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 1.

loge Reihe der Oelsäuren $C_nH_{n-2}O_4$; sie findet sich im Rapsöl, dem Samenöl von *Brassica napus.* Wird dieses durch Natronlauge verseift, die Fettsäure vollständig mit Wasser ausgewaschen, und in dem gleichen Volumen Alkohol von 0,835 specif. Gewicht gelöst, so krystallisirt bei 5° C. die Brassinsäure; sie wird nach dem Abpressen noch einige Mal aus wenig Alkohol von 0,835 specif. Gewicht umkrystallisirt, dann geschmolzen und mit Wasser zur Entfernung des Alkohols gekocht. 100 Thle. Rapsöl geben so etwa 17,2 Thle. reine weisse geruch- und geschmacklose Brassinsäure; sie schmilzt bei 32° bis 33° C. und erstarrt wenig unter dem Schmelzpunkt mit glänzender Oberfläche zu einer innen grobblättrig krystallinischen Masse; sie ist unlöslich in Wasser, löst sich bei 7° C. in 12 Thln. Alkohol von 0,835 specif. Gewicht; über 33° C. löst sie sich darin in jedem Verhältniss, beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Säure in kleinen sternförmig gruppirten Säulen; auch mit Aether lässt sich die geschmolzene Säure in jedem Verhältniss mischen, beim Erkalten scheidet sie sich talgartig ab. Die Säure röthet für sich wie in weingeistiger Lösung das Lackmuspapier.

Durch längeres Erhitzen wird die Brassinsäure zersetzt; einige Stunden über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wird sie gelblich und hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als vorher; einige Tage auf 100° C. erhitzt, wird sie citrongelb, riecht eigenthümlich aromatisch und erstarrt dann zwischen 27° und 30° C. talgartig; längere Zeit auf 100° C. erhitzt färbt sie sich noch dunkler, wobei das Gewicht nur wenig abnimmt. — Auf 130° C. erhitzt, verändert sie sich viel schneller und nimmt bedeutend an Gewicht ab.

Mit wenig salpetriger Säure zusammengebracht verwandelt sich die Brassinsäure ohne Veränderung der Zusammensetzung in eine weisse, bei 59° bis 60° C. schmelzende Säure, die bei 58° bis 59° C. krystallinisch erstarrt, aus der weingeistigen Lösung sich talgartig abscheidet; leichter aber durch Erhitzen auf 120° C. bräunlich und unkrystallinisch wird.

Die Brassinsäure bildet wie die übrigen Fettsäuren mit den Alkalien lösliche Seifen; dagegen sind die übrigen brassinsauren Salze unlöslich in Wasser. Die Salze sind zum Theil leicht schmelzbar und zersetzen sich schon in gelinder Wärme.

Brassinsaurer Baryt wird durch Fällen aus dem Natronsalz als ein weisser Niederschlag erhalten, der bei 75° C. weich wird; bei 100° C. unter Gewichtszunahme sich gelblich färbt, und den eigenthümlichen Geruch der zersetzten Brassinsäure zeigt.

Das brassinsaure Bleioxyd, durch Fällen des Natronsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd dargestellt, ist weiss; es wird bei 60° C. schon weich, bei 80° C. ist es dickflüssig; es lässt sich mit heissem Wasser vollständig auswaschen; beim Trocknen im Wasserbade bläht es sich stark auf und wird zuletzt zu einer durchscheinenden gelben Masse von veränderlicher Zusammensetzung.

Brassinsaures Natron, $NaO . C_{44}H_{42}O_3$, durch Verseifen der freien Säure mit überschüssigem kohlensauren Natron und Behandeln der trockenen Seife mit absolutem Alkohol dargestellt. Die alkoholische Lösung gelatinirt beim Erkalten, beim Eintrocknen bleibt das Salz hauptsächlich in schaumigen Massen zurück. Es lässt sich längere

Zeit auf 100⁰ bis 110⁰ C. erwärmen, ohne sich zu färben oder merkbar zu zersetzen.

Brassinsaures Silberoxyd wird durch Fällen erhalten, färbt sich aber schnell unter Zersetzung braunroth. *Fe.*

Braunbleierz s. bei Grünbleierz, Bd. III, S. 707.

Brauneisenerz, Brauneisenstein, Limonit, Stilpnosiderit, Eisenpecherz, prismatisches, untheilbares Habronemerz, brauner Glaskopf, brauner und gelber Eisenocher, Raseneisenerz, See-, Sumpf-, Wiesen-, Morast-, Quellerz, Bohnerz, Linsenerz, Sphärosiderit, Thoneisenstein, Braunerz, Eisenniere, *Fer oxidé hydraté.* Das vielfach benutzte und weit verbreitete Brauneisenerz kommt meist unkrystallinisch, seltener krystallinisch, und zwar feinfaserig vor, in kugligen, stalaktitischen, trauben-, nierenförmigen und anderen Gestalten, derb, eingesprengt, als Ueberzug, dicht, erdig, als Pseudomorphose nach Pyrit, Siderit u. A., ist im Bruche muschlig, uneben, splittrig, erdig, braun mit Uebergängen ins Gelbe und Schwarze, seidenglänzend schimmernd bis matt, undurchsichtig, hat gelblich-braunen bis ochergelben Strich, das specif. Gewicht = 3,4 bis 4,0, die Härte = 4,5 bis 5,5 oder niedriger. Beimengungen verschiedener Art, welche sehr häufig vorkommen, abgerechnet, entspricht die wesentliche Zusammensetzung der Formel $3\,HO \cdot 2\,Fe_2O_3$, oft Manganoxyd als Stellvertreter von Eisenoxyd enthaltend; häufig ist Thon, Kalk oder Kiesel beigemengt. Vor dem Löthrohr sehr schwer schmelzbar; in der Oxydationsflamme braunroth bis roth, in der Reductionsflamme schwarz und magnetisch werdend; im Glasrohr sich röthend und Wasser gebend; in Salzsäure auflöslich. Unterschieden werden das faserige, dichte und erdige oder ochrige Brauneisenerz, nach den Beimengungen kalkiges, thoniges und kieseliges Brauneisenerz, nach dem Vorkommen als Absatz aus Wasser die gleichfalls unreinen Varietäten: See-, Sumpf-, Wiesen-, Morast-, Quell-, Raseneisenerz, nach der Bildung kugliger und anderer krummflächiger Gestalten mit zum Theil schaliger Absonderung der Sphärosiderit, die Eisennieren, das Bohnen- und Linsenerz. *K.*

Brauneisenocher ist erdiges oder ochriges Brauneisenerz.

Brauneisenrahm s. Wad.

Brauneisenstein s. Brauneisenerz.

Braunerz wird zum Theil das kalkige Brauneisenerz, zum Theil ein Gemenge der Zinkblende mit anderen Erzen genannt, welches am Rammelsberge bei Goslar vorkommt.

Braunharz oder Phäoretin, Bestandtheil der Rhabarberwurzel, s. Bd. VI, S. 181.

Braunit, Manganoxyd, Hartbraunstein, brachytypes Manganerz, Marcelin, ist mehr oder minder reines Manganoxyd Mn_2O_3, krystallisirt quadratisch, meist kleine Krystalle bildend, welche als quadratische Pyramiden mit dem Endkantenwinkel = 109⁰53′ das Ansehen von Octaëdern haben; dieselben sind oft zu kleinkörnigen Aggregaten verwachsen. Ziemlich vollkommen spaltbar nach den Flächen der Pyramide. Eisen- bis bräunlich schwarz, undurchsichtig, un-

vollkommen metallisch glänzend; spröde; Härte = 6,0 bis 6,5; specifisches Gewicht = 4,8 bis 4,9; Strich schwarz. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, mit Flüssen starke Manganreaction, in Salzsäure löslich unter Entwickelung von Chlor. Ziemlich selten, bei Elgersburg, Oehrenstock, Friedrichsrode im Thüringer Waldgebirge, Ilefeld am Harz, St. Marcel in Piemont und einigen anderen Orten. *K.*

Braunkalk s. Bitterkalk.

Braunkohle, harzige Steinkohle, Lignit, bituminöses Holz, Pechkohle, Gagat, schwarzer Bernstein, Moorkohle, Erdkohle, Nadel-, Bast-, Schuppen-, Blattkohle, Surturbrand, *bituminous Coal*, *Houille*, *Lignite.* Unter den zahlreichen kohligen Umwandlungsproducten vegetabilischer Substanzen, welche zum Theil in grossen Massen als Glieder von Gebirgsformationen vorkommen und nur sehr uneigentlich als Mineralspecies unterschieden werden, lassen die Braunkohle genannten den pflanzlichen Ursprung deutlich erkennen, indem sie noch oft die äussere Gestalt der pflanzlichen Theile, meist die innere Structur deutlich zeigen, sie sind im Allgemeinen holzartig, dicht oder erdig; der Bruch ist holzartig oder muschlig, uneben, splittrig, erdig. Die Farbe ist vorherrschend braun, zum Theil ins Schwarze übergehend und so mit der mancher Schwarzkohlen übereinstimmend, zum Theil ins Graue übergehend, der Glanz wachsartig, meist schwach bis schimmernd, oft matt; undurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend. Strich gleichfarbig oder lichter; Härte gering, = 2,5 und darunter; specif. Gewicht = 1,2 bis 1,4. Die wesentlichen Bestandtheile sind, mineralische Beimengungen abgerechnet, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff in sehr wechselnden Verhältnissen, so dass durch die Zusammensetzung die Braunkohlen von den Schwarzkohlen nicht scharf abgegrenzt werden können (Zusammensetzung der Braunkohle s. unten S. 354 u. f.). Kalilauge wird durch Braunkohle braun gefärbt, indem sich ulminsaures Kali bildet, wodurch sie am besten von den Schwarzkohlen unterschieden werden. Die Braunkohlen sind nicht schmelzbar, brennen oder verglimmen angezündet mit unangenehmen Geruch, beim Verbrennen eine stark russende Flamme gebend. Nach dem Verbrennen der kohligen Theile bleibt ein mehr oder weniger reichlicher erdiger Rückstand, Asche, die beigemengten mineralischen Theile darstellend. Beim Erhitzen mit Schwefel entwickelt sich viel Schwefelwasserstoffgas.

Man unterscheidet sehr verschiedene Abänderungen, meist nach der Art des Aussehens, das auch auf den Ursprung hinweist, welche Abänderungen vielfach in einander übergehen, so die muschlige Braunkohle mit muschligem oder unebenem Bruch, mehr oder minder deutlichem Wachsglanz, dunkler Farbe und wenig hervortretender Pflanzentextur, zu welcher auch die Pechkohle und der Gagat gehören, die holzartige Braunkohle oder das bituminöse Holz mit deutlicher Holztextur, meist muschligem Querbruch, holzbrauner, graulichbrauner bis pechschwarzer Farbe, die nur schimmernd bis matt ist, die bastförmige Braunkohle oder Bastkohle mit bastartigem Aussehen, die nadelförmige Braunkohle oder Nadelkohle, in Gestalt einzelner, lose verbundener Nadeln, beide elastisch biegsam, die schiefrige Braunkohle mit schiefriger Absonderung, auch Schieferkohle genannt, aber nicht zu verwechseln mit der Schiefer-

kohle genannten Abänderung der Schwarzkohlen, die erdige Braunkohle, welche erdig bis zerreiblich ist. Zu letzterer gehört auch die sogenannte Alaunerde, welche durch reichliche Beimengung von unzersetztem und zersetztem Eisenkies und thonigen Bestandtheilen zur Bereitung von Alaun und Vitriol dient, so wie die sogenannte Cölnische Umbra, welche als Malerfarbe dient und mit der echten oder türkischen Umbra nicht zu verwechseln ist.

Die vielfach benutzbaren Braunkohlen sind sehr verbreitet, bilden mit Ablagerungen von Sandstein, Sand, Kalkstein, Mergel und Thon die sogenannte Braunkohlenformation, ein Glied der tertiären Formation, finden sich aber auch untergeordnet in verschiedenen Gliedern älterer Formationen bis gegen die sogenannte Steinkohlen- (Schwarzkohlen-) Formation hinauf, oder secundär in den jüngeren als den tertiären Gebilden, in den sogenannten Diluvial- und Alluvialablagerungen.

Braunkohlen- und Schwarzkohlenvarietäten werden zum Theil gleich benannt, wenn sie auch wirklich verschiedenes Aussehen haben, wie die Namen Pechkohle und Schieferkohle zeigen, oder wenn sie im Aussehen sehr ähnlich sind, wie auch gewisse Pechkohlen genannte Varietäten. Der zu den letzteren gehörende Gagat (*Jayet*, *Jet*) ist aber nicht zu verwechseln mit der in gleicher Weise verwendbaren Cännelkohle, einer Varietät der Schwarzkohlen, welche beide wegen ihrer zähen Beschaffenheit zu verschiedenen gedrehten und geschliffenen Sachen verarbeitet werden.

Die Braunkohlen werden vorzüglich als Brennmaterial benutzt, ausserdem auch zur Darstellung von Theer, Oelen, Paraffin und Leuchtgas, wobei jederzeit die mineralischen Beimengungen mehr oder minder hinderlich sind. Eisenkies enthaltende Braunkohle wird zur Alaunfabrication verwendet, manche Kohle oder die Asche davon als Düngungsmittel. *K.*

Braunkohle, zum Theil Lignit, fossiles oder bituminöses Holz, *Lignite*, *Brown-coal*. Die Braunkohle, der Tertiärformation angehörig, ist ein Zersetzungsproduct vorweltlicher Holzarten, welches wir in häufig sehr mächtigen Lagern finden, so im Braunschweigischen, in Preussen[1]), in Thüringen, bei Cassel am Meissner und Habichtswalde, im Westerwald, in der Wetterau, Böhmen, Schweiz, Irland u. s. w. Die Structurverhältnisse der Braunkohle, das Vorkommen von Blättern, Samen und Früchten lassen keinen Zweifel, dass sie die Ueberreste einer vorweltlichen Vegetation sind; die Vegetabilien der Tertiärformation haben durch einen Verwandlungsprocess bei beschränktem oder unterdrücktem Luftzutritt eine Zersetzung erlitten, in Folge welcher theils Kohlensäure, vielleicht auch Wasser abgeschieden wurde, so dass ein Product zurückblieb, welches ärmer an Sauerstoff, aber reicher an Kohlenstoff ist als die ursprüngliche Substanz, wie dies die chemische Zusammensetzung der Kohlen unzweifelhaft ergiebt.

Die Braunkohle hat nun nicht überall den gleichen Grad der Zersetzung erlitten; bei manchen Kohlen ist sie sehr wenig vorgeschritten, so dass die Kohle auch noch äusserlich deutliche Holz-

---

[1]) Die Gewinnung an Braunkokle in der Provinz Sachsen ist seit den letzten 10 Jahren um das Dreifache gestiegen und beträgt jetzt jährlich über 6 Millionen Tonnen Kohle (als Ersatz für etwa 500000 Klafter Holz), das ist $^3/_4$ der gesammten Braunkohlengewinnung in Preussen.

textur zeigt, wir finden Stämme mit Rinde, Wurzelstücke und selbst zartere Theile, wie Blätter, Früchte und dergleichen, wohl erhalten; man erkennt an den Stämmen die Jahresringe und die ganze Structur so deutlich, dass eine sichere botanische Diagnose der betreffenden Pflanzen möglich geworden ist. Diese Art der Braunkohle, die sich in ihren äusseren Eigenschaften deutlich als Holz zu erkennen giebt, wird nun als Lignit oder fossiles Holz, unpassend als bituminöses Holz bezeichnet. Es ist meistens hellbraun, zuweilen schwärzlich braun.

Die eigentliche Braunkohle ist derb, einzelne Stücke zeigen zuweilen noch Holzstructur, aber in weniger auffallendem Grade als das fossile Holz; häufig ist die Braunkohle ganz dicht und zeigt durchaus nicht mehr organische Structur. Die Farbe dieser dichteren Kohle ist schwärzlich braun, bis rein schwarz, sie ist in der Richtung der Fasern spaltbar, oder zeigt schiefrigen und selbst muschligen Bruch, sie ist entweder glanzlos, oder zeigt bis zu schwachem Fettglanz. Sie nähert sich in den äusseren Eigenschaften oft so weit der Steinkohle, dass sie sich so nicht von ihr unterscheiden lässt; die Lagerungsverhältnisse und zum Theil die chemische Zusammensetzung, unterscheiden beide bestimmt.

Das specifische Gewicht der Braunkohle wechselt, doch ist es für eine grössere Reihe von Ligniten von 1,2 bis 1,5, von Manchen bis 1,8 gefunden; für erdige Kohlen von 1,25 bis 1,45.

Die grubenfrischen Braunkohlen enthalten viel Wasser, gute Stückkohlen nach vielen Versuchen etwa 40 bis 50 Proc., erdiges Braunkohlenmulm enthält selbst bis 60 Proc. An der Luft aufbewahrt, vermindert sich der Wassergehalt der Stückkohlen nach und nach auf etwa 30 Proc., bei Sommertemperatur selbst auf 20 Proc.; in einem warmen Zimmer etwa auf 8 bis 16 Proc.; trocknet man die Kohlen bei 100° C. vollständig aus, so ziehen sie beim Liegen wieder 8 bis 14 Proc. Wasser, selten 16 Proc. an; nach Versuchen von Casselmann[1]) ziehen die Lignite und die Blätterkohle getrocknet 8 bis 10 Proc., die trockenen Pseudolignite und Conglomerate 12 bis 14 Proc. Wasser an.

Beim Trocknen in der Wärme zerklüftet viele Braunkohle leicht, und zerbricht dann gern in der Richtung der Sprünge; einzelne Kohle zerfällt auch von selbst dabei in kleine Stücke, die zuweilen eine gewisse Regelmässigkeit in der Form zeigen.

Die verbrennliche Substanz der Braunkohle enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und geringe Mengen Stickstoff; ausserdem enthält manche Kohle etwas und selbst bis zu 3 und 4 Proc. Schwefel, der theils in der Form von schwefelsauren Salzen, hauptsächlich als Schwefelkies darin enthalten ist.

Die Braunkohle enthält neben der veränderten Holzfaser noch verschiedene organische Substanzen, besonders Harze und Fette. Dass solche Harze oder Fette in allen Braunkohlen vorkommen, ist nicht nachgewiesen; dass in allen Braunkohlen dieselben vorkommen ist nicht wahrscheinlich. Brückner[2]) hat eine gelblichbraune und eine dunkelbraune Braunkohle von Gerstewitz bei Weissenfels in Sachsen untersucht; er fand verschiedene Harze und Fettsubstanzen, welche letztere, nach ihm, grosse Aehnlichkeit mit den Bestandtheilen des Wachses haben, und auch in der Zusammensetzung in einer gewissen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 41, 181 u. 372. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 1.

einfachen Beziehung zu ihm stehen, aber, nach Brückner, durchaus nicht identisch mit ihm sind. Beide erwähnten Kohlenvarietäten enthielten wie es scheint dieselben Bestandtheile. Wird die gelblich braune Kohle mit Aether ausgezogen, so bleibt beim Abdestilliren der Lösung ein gelblich brauner Rückstand, der mit Alkohol von 80 Proc. wiederholt ausgekocht wird. Der hierin unlösliche Theil, durch Umkrystallisiren aus Aether oder absoluten Alkohol gereinigt, giebt einen den Halbharzen ähnlichen weissen krystallinischen Körper, das Leukopetrin, das in 268 Thln. kaltem absoluten Alkohol löslich ist, leichter noch in Aether; in 80grädigem Weingeist ist es dagegen unlöslich, es schmilzt über 100° C.

Die aus dem ätherischen Auszug durch Abdampfen und Auskochen mit 80grädigem Weingeist erhaltene Lösung enthält harzartige Stoffe, die nach dem Erkalten des Weingeistes darin gelöst bleiben, und wachsartige Substanzen, die sich aus der kochenden Lösung beim Erkalten gallertartig abscheiden.

Wird die erkaltete und dann filtrirte alkoholische Lösung mit in Weingeist gelöstem essigsauren Blei gefällt, so enthält der Niederschlag georetinsaures Blei, $PbO . C_{24} H_{21} O_7$; durch Auswaschen des Salzes, Zersetzen mit Essigsäure, und Reinigen des Harzes mittelst Lösen in Weingeist wird die Georetinsäure rein erhalten; sie ist dann ein weisses krystallinisches Harz, das sich nicht mit Ammoniak verbindet; seine weingeistige Lösung fällt aber das essigsaure Kupferoxyd schmutzig grün.

Nach dem Ausfällen der Georetinsäure aus der Alkohollösung bleiben darin zwei Harze zurück; das eine scheidet sich beim Verdampfen der Lösung als weisses Pulver ab, seine Zusammensetzung ist $C_{25} H_{20} O_3$, oder vielleicht $C_{50} H_{40} O_6$; das andere Harz bleibt beim Abdampfen als weiche zähe durchsichtige Substanz zurück.

Die aus der heissen alkoholischen Lösung des Aetherauszugs beim Erkalten sich abscheidende Substanz hat ein vollkommen wachsartiges Aussehen, sie ist nicht näher untersucht, soll aber identisch sein mit der aus der dunklen Braunkohle erhaltenen Wachsmasse.

Bei vorsichtiger Destillation der Gerstewitzer hellen oder dunklen Braunkohle geht neben Leuchtgas ein Oel in weissen Dämpfen über, das später zu einer butterartigen Masse erstarrt (etwa 28 Proc. der Kohle betragend), während, wenn nicht zu stark erhitzt wurde, eine schwarze geschmolzene pechartige Masse zurückbleibt, die nach dem Erkalten einen muschligen Bruch zeigt. Siedender Alkohol von 80° C. löst aus der butterartigen Masse ein in weissen perlmutterglänzenden Blättchen beim Erkalten sich abscheidendes Fett: Geocerinon, nach Brückner $C_{110} H_{110} O_2$, das Aceton der Geocerinsäure (s. unten). Es ist leicht in Aether und absolutem Alkohol, schwierig in Alkohol von 80 Proc. löslich, schmilzt bei 50° C.; es wird durch Schwefelsäure leicht zersetzt, Chromsäure wirkt energisch drauf ein.

Die dunkelbraune Braunkohle mit kaltem Alkohol von 80° C. ausgewaschen, gab dieselben Harze wie die vorige Kohle. Aus der so von den Harzen gereinigten Kohle wird beim Auskochen mit 80procentigem oder mit absolutem Weingeist Geomyricin, $C_{68} H_{68} O_4$, erhalten, indem es sich aus dem noch ziemlich heissen Filtrat als ein weisses Pulver abscheidet. Nach dem Umkrystallisiren bildet es eine weisse un-

ter dem Mikroskop krystallinische Masse, die bei 80° bis 83°C. zu einem nach dem Erkalten gelblichen spröden Wachs schmilzt.

Wird die vom Geomyricin abfiltrirte Flüssigkeit wieder zum Sieden erhitzt und mit essigsaurem Blei gefällt, so fällt geocerinsaures Salz nieder, das durch Auskochen mit absolutem Alkohol und dann mit Aether von dem anhängenden Myricin befreit wird. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Geocerinsäure, $HO . C_{56} H_{55} O_3$, ist, durch Eintrocknen der alkoholischen Lösung erhalten, eine weisse blättrige Masse, glänzend, spröde; sie schmilzt bei 82° C; löst sich leicht in heissem Alkohol, die Lösung wird beim Erkalten gallertartig.

Wird die Flüssigkeit, welche zur Fällung der Geocerinsäure mit Bleisalz versetzt wurde, heiss von dem Niederschlag abfiltrirt, so wird das Filtrat durch Abscheidung von Geocerin gallertartig. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Auflösen in 60grädigem Alkohol wird das Geocerin rein erhalten, seine Zusammensetzung soll $C_{56} H_{56} O_4$, und es daher mit der Geocerinsäure isomer sein.

Nach Mauméné enthält die Braunkohle von Rheims viel Ulminsäure, bis zu 70 Proc.

Es ist wenig mit Sicherheit von den näheren Bestandtheilen, von den organischen Verbindungen der Kohlen bekannt; dagegen ist vielfach der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd allein, oder gemengt mit Bleioxyd bestimmt. Der Gehalt an Kohlenstoff wechselt, wenn man die Asche in Abzug bringt, bedeutend, nämlich zwischen 54 und etwa 70 Proc. Im Ganzen sind die älteren Kohlen die kohlenstoffreicheren. Der Stickstoff der Kohle ist unbedeutend, daher selten bestimmt, und nur mit dem Sauerstoff aufgeführt. Casselmann (a. o. a. O.), der über funfzig verschiedene Kohlensorten des Westerwaldes analysirt hat, glaubt hierbei zu folgenden Schlüssen gekommen zu sein. Er findet bei den Kohlen eine grosse Uebereinstimmung in der Summe von Kohlenstoff und Asche; diese ist mit wenigen Ausnahmen, namentlich der dunklen Lignite, im Mittel 69,25, wobei die Abweichungen meistens kleiner sind als 2, nur bei wenigen Fällen auf + 3,1 und — 2,5 steigen. Auch der Quotient aus dem Wasserstoff in den Kohlenstoff ist, nach ihm, eine ziemlich gleichbleibende Zahl; wenn die Aschenmenge unter 6 Proc. ist, ist der Quotient im Mittel 11,5, sonst 13; bei den meisten Analysen ist die Differenz von diesen Zahlen geringer als 0,7. Hiernach kann man, nach ihm, für praktische Zwecke annähernd genau die Zusammensetzung der Braunkohle aus ihrem Aschengehalt ermitteln; man hat die gefundenen Aschenprocente von 69,25 abzuziehen, um den Procentgehalt der Kohle an Kohlenstoff, C, in der Regel bis auf mindestens 2 Proc. genau zu finden. Ist der Aschengehalt höchstens 5 Proc., so dividirt man C durch 11,5, sonst durch 13, um den procentischen Gehalt an Wasserstoff bis auf mindestens 0,7 Proc. genau zu finden. Nach den vorliegenden Analysen von Braunkohlen anderer Fundorte scheint diese Regelmässigkeit dort nicht stattzufinden.

Hinsichtlich des Aschengehaltes findet Casselmann, dass die weiter vorgeschrittene Vermoderung der Pseudolignite gegenüber den Ligniten, ihr mehr mineralischer Habitus, die grössere Sprödigkeit, der muschlige glänzende Bruch, Folge von infiltrirten anorganischen Substanzen seien, Gyps und kohlensaurem Eisenoxydul, die durch Umsetzung unter sich und durch Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff kohlensauren

Kalk und Schwefeleisen bildeten; diese Pseudolignite hinterlassen daher eine röthliche Asche, die kohlensauren Kalk und Eisenoxyd enthält; die Lignite geben dagegen eine weisse Asche, die gewöhnlich nicht mit Säuren aufbraust.

In einem Braunkohlenlager bei Fohnsdorf in Steiermark findet sich zwischen der Kohle eine amorphe gelbe Masse theils in Adern, theils in Nestern; nach v. Hauer ist der Hauptbestandtheil ein Gemenge von Auripigment (AsS_3) und Realgar (AsS_2), das wahrscheinlich auf nassem Wege durch Zersetzung von arsenikalischen Kiesen sich gebildet hat.

An der Luft erhitzt, verbrennt die Braunkohle mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs, es bleibt Kohle zurück, und nach dem vollständigen Verbrennen wird Asche erhalten. Die Asche zeigt sich nach Qualität und Quantität sehr verschieden bei verschiedener Kohle; bei guter Braunkohle beträgt die Menge der Asche nur wenige Procente, zuweilen selbst weniger als 1 Procent; manche Kohle hinterlässt aber 10, und selbst über 20 Proc. Asche; dieser grössere Gehalt an Mineralbestandtheilen stammt dann nicht aus der organischen Substanz, sondern kommt daher, dass Sand, Thon, Kreide, Gyps u. s. w. sich den Kohlen beimengten, oder häufig ist durch Infiltration von Grubenwasser Schwefelkies in den Kohlen gebildet, das sich theils in einzelnen Knollen abgeschieden hat, theils in der organischen Masse fein vertheilt ist. Solche Kohlen entwickeln natürlich beim Verbrennen schweflige Säure, und der Schwefelgehalt der Kohlen hat seine Ursache zunächst in dem eingemengten Schwefelkies. Als Beispiel der Zusammensetzung von Braunkohlenasche mögen die nachstehenden Resultate einer Asche von Braunschweigischen Kohlen (I. Varrentrapp) und der Kohle von Artern in Thüringen (II. Kremers) dienen:

	I.		II.
Kali	1,9		1,0
Natron	—		1,7
Kalk.	23,7		20,5
Magnesia	2,6		2,1
Thonerde	11,6		29,5
Eisenoxyd	5,8		32,8
Schwefelsäure. . . .	33,8		9,1
Kohlensäure und Thon	19,3	Kieselsäure	3,1

Bei höherer Temperatur bei Abschluss der Luft zersetzt die Braunkohle sich leicht, schon etwas über 100° C bilden sich flüchtige Producte; daher lässt die Kohle sich nicht ohne Verlust an brennbaren Substanzen vollständig austrocknen. Bei stärkerem Erhitzen bilden sich die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation, Gase, Theer, Wasser und Kohlen. Die Gase sind hauptsächlich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und wenig ölbildendes Gas, daher sie mit wenig leuchtender Flamme brennen. Das Theerwasser ist bei fossilem Holze durch vorwaltende Essigsäure sauer; bei eigentlichen Braunkohlen ist es ammoniakalisch und enthält kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium; 100 lufttrockene Kohlen gaben, nach Fresenius, in dem ammoniakalischen Wasser 0,1 Ammoniak (NH_3) oder 0,3 Salmiak. Der Theer ist der Quantität wie den Eigenschaften nach sehr verschieden, bald dünnflüssiger, bald mehr dickflüssig; sein spec. Gewicht wechselt von 0,88 bis nahe 1,1. Durch Rectification des Theers erhält man neben flüchtigen Basen wahr-

scheinlich Pyrrholbasen, Anilin u. s. w., leichtes flüchtiges Oel, dickflüssigere Oele, und im Rückstand bleibt, wenn nicht zu stark erhitzt wurde, eine asphaltartige Masse.

Nach Vohl[1]) geht bei der Rectification von Theer schon bei 100⁰C. aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, Benzol u. s. w. bestehendes leichtflüssiges Oel über, mehr bei 120⁰C.; bei 240⁰C. geht Oel über, dessen specif. Gewicht über 0,85 liegt; bei 300⁰C. geht ein Paraffin enthaltendes Oel über. Aus dem unter 300⁰C. übergehenden Oel soll sich, nach Vohl, durch Behandeln mit Kalilauge eine grosse Menge von Carbolsäure abscheiden lassen.

Natürlich werden sich diese Verhältnisse nach Beschaffenheit der Kohle und der geringeren oder stärkeren Erhitzung bei der Darstellung ändern.

Die bei der Destillation zurückbleibenden Kohks haben nach Beschaffenheit der Braunkohle sehr verschiedene Eigenschaften; die Kohle von fossilem Holz ist oft von der Holzkohle kaum zu unterscheiden; die Kohks von dichter Braunkohle sind meistens dicht, aber sehr mürbe.

Bei der Untersuchung verschiedener Braunkohlen erhielt Vohl nachstehende Resultate, und fand das specif. Gewicht des Theers zu 0,88 bis 0,97; der Blätterschiefer gab den leichtesten, erdige Braunkohle den schwersten Theer.

	Leichtes Oel von 0,82 specif. Gw.	Schmieröl von 0,86 specif. Gw.	Paraffin.	Asphalt.	Carbolsäure und Verluste.
Blätterschiefer aus England . .	24,3	40,0	0,1	10,0	25,6
" " Westphalen	27,5	13,6	1,1	12,5	45,3
" von Oedingen .	18,3	38,3	5,0	13.3	25,0
Braunkohle von Frankenhausen	33,4	40,0	6,7	17,3	2,4
" " Aschersleben	33,5	40,0	3,3	18,1	5,0
" " Stockheim .	17,5	26,6	3,2	16,9	36,7
" " Cassel	16,4	27,1	4,3	14,3	37,8
" " Münden . . .	17,5	26,2	5,0	18,6	32,5
" " Oldisleben . .	17,7	26,6	4,4	17,5	33,7
" " Harbke . . .	15,5	11,1	3,5	22,2	47,5
" " Tilleda . . .	16,6	18,0	4,4	11,1	49,7
" " Bensberg . .	16,3	19,5	3,4	13,1	47,4
" " der Rhön . .	10,6	19,3	1,2	16,9	51,8

Fresenius untersuchte den aus Braunkohlen wie aus Ligniten des Westerwaldes dargestellten Theer; er fand ihn theils mehr theils weniger dickflüssig, von 0,95 bis 1,08 specif. Gewicht, und ohne Ausnahme Wasser haltend; nach ihm enthalten 100 Thle. wasserhaltender Theer:

	Specif. Gew.	Dünnes Oel.	Dickes Oel.	Asphalt.
Braunkohle der Grube Oranien, kl. Stücke	1,04	30,5	7,6	13,4
" " " " Stückkohle	0,95	26,6	19,0	13,9
" " " Nassau, kl. Stücke	1,06	48,7	12,4	24,3
" " " " Stückkohle	1,04	37,0	9,1	17,8
Lignite, getrocknet verwendet	1,07	51,2	19,8	19,8

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 9; Bd. XCVIII, S. 181; Bd. CIII, S. 283; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 363.

Das Paraffin war hier nicht von dem dicken Oele getrennt.

Müller untersuchte den Theer von böhmischen Braunkohlen, er fand hier:

	Specif. Gewicht.	Rohes Oel von 0,85.	Dickes Oel von 0,85 bis 0,90.	Rohes Paraffin.
Braunkohle v. Tscheitsch in Mähren (holzig)	1,09	9,0	28,9	3,1
„ „ „ ält. Formation	1,05	9,1	54,0	5,1
„ „ Eger in Böhmen . . .	0,91	7,3	50,0	6,6
„ „ Krzemusch in Böhmen .	0,92	16,6	49,9	5,0
„ „ Herbitz „ „ .	0,90	20,0	41,9	5,2
„ „ Schölritz „ „ .	0,90	21,9	46,3	4,2

Hinsichtlich der Ausbeute an den verschiedenen Producten müssen sich verschiedene Kohlen selbst bei gleichem Verfahren verschieden zeigen; auch ändern sich die Quantitäten der einzelnen Producte selbst bei der gleichen Kohle und möglichst gleichartigem Erhitzen nach dem Wassergehalte der Kohlen; nach Versuchen von Vohl ist die Ausbeute relativ zur grubenfeuchten Kohle an Kohks, Theer etwas grösser bei Anwendung getrockneter Kohle als bei Anwendung der frischen Kohle; manche Braunkohle darf aber nur an der Luft bei etwa 30° bis 40° C. so weit abgetrocknet sein, dass sie noch etwa 20 oder 25 Proc. Wasser enthält; bei stärkerem Erhitzen würde sich auch Verlust an Bitumen ergeben. Fresenius hat solche Versuche mit Lignit angestellt, der mehrere Tage bei 120° bis 150° C. vollständig ausgetrocknet war.

Vohl erhielt folgende Resultate; 100 Thle. Braunkohle lieferten:

Von:	Theer.	Ammoniakwasser.	Kohks.	Gase u. Verlust.
Frankenhausen in Thüringen	5,5	26,4	50,3	17,6
Oschersleben, Prov. Sachsen	12,7	12,0	60,3	14,9
Stockheim bei Düren	1,5	35,5	37,3	25,5
Cassel	6,7	61,2	29,4	2,6
Münden (Hannover)	2,9	50,0	31,4	15,7
Oldisleben (Weimar-Eisennach),				
nasse Kohle	6,1	56,2	29,3	8,3
„ getrocknete Kohle	7,5	35,0	38,4	19,0
Bischoffsheim, auf der Rhön,				
nasse erdige Kohle . .	1,9	46,6	41,2	10,2
nasse holzige Kohle . .	2,8	50,0	36,2	10,9
Weisbach auf der Rhön, erdige Kohle	3,7	46,6	49,6	1,0
holzige „	4,4	52,5	37,5	5,6
Harbke bei Helmstädt	3,5	50,0	27,0	19,5
Tilleda	2,4	70,0	20,0	7,6
Bensberg bei Cöln	3,4	51,2	34,5	12,8
Blätterschiefer aus Westphalen . . .	5,0	13,7	72,5	8,7
„ aus Oedingen a. Rhein	5,0	44,0	48,0	3,0
Bischoffsheim, getrocknete erdige Kohle	2,6	25,0	58,0	14,3
„ holzige Kohle	4,2	25,0	54,3	16,4
Weisbach, getrocknete erdige Kohle	5,1	—	68,4	1,4
„ holzige Kohle	6,9	—	59,2	1,4

Fresenius giebt nachstehende Resultate von Kohlen des Westerwaldes:

Aus den Gruben:	Theer.	Specif. Gewicht.	Ammoniakwasser.	Kohks.
Oranien, Leskohle[1]	5,3	1,04	44,7	17,9
„ Stückkohle[2]	3,2	0,95	40,8	21,2
Nassau, Leskohle	3,8	1,06	43,7	21,3
„ Stückkohle	2,8	1,04	43,0	22,8
Lignite, ungetrocknet	5,6	1,08	42,8	17,3
„ getrocknet	5,9	1,07	—	12,6

Die Ausbeute aus den getrockneten Ligniten ist hierbei auch auf 100 Thle. grubenfrische Kohle berechnet, was bei den Versuchen von Vohl nicht ausdrücklich bemerkt ist.

Der aus Braunkohlen durch Destillation erhaltene Theer wird in neuerer Zeit vielfach zur Darstellung von flüchtigem Oel, sogenanntem Photogen, von dickerem Oel, theils Brennöl oder Solaröl theils Schmieröl, und von Paraffin benutzt.

Ueber die Ausbeute an Kohks von Braunkohlen sind bei den Tabellen über die Zusammensetzung der Braunkohle (s. unten S. 354) zugleich die Resultate vielfacher Untersuchungen angegeben; im Ganzen finden diese Kohks noch wenig Anwendung. Die Lignite geben meistens gute Kohks, die den Holzkohlen sehr ähnlich sind; sie sind in der Richtung der Fasern leicht spaltbar, zeigen aber sonst guten Zusammenhang; solche Kohks lassen sich wie Holzkohle verwenden. Die gewöhnliche dichte und erdige Braunkohle eignet sich wenig zum Verkohken, indem die Kohle beim Glühen meistens durch Trennung nach den im frischen Fossil nur angedeuteten Schichten und Jahresringen entweder in kleine Stücke zerfällt oder doch so wenig Zusammenhang behält, dass sie beim Transport zersplittert. Die aschenreichen Kohlen würden überdies schon durch den zu grossen Aschengehalt unbrauchbare Kohks geben. Das Verkohken der Braunkohlen kann in Meilern oder in Oefen vorgenommen werden. Die gewöhnliche Braunkohle gewinnt schon durch starkes Austrocknen bei höherer Temperatur, durch Darren, und liefert dann bessere Heizeffecte als vorher; die gedarrte Braunkohle eignet sich auch besser zum Verkohken als grubenfrische Kohlen. Hinsichtlich der Menge von Kohks sind bei Versuchen im Laboratorium noch nachstehende Resultate erhalten; beim Verkohken in Meilern würde die Ausbeute unzweifelhaft merkbar geringer ausfallen.

Lignit von Island	75,5 Proc.
„ „ der Ronddergrube	41,6 „
„ „ Friesdorf	28,2 „
„ „ Pützgen bei Bonn	46,4 „
„ „ Stösschen bei Bonn	29,1 „
„ „ Orsberg	62,8 „
„ „ Aussig in Böhmen	40,1 „
„ „ Hegendorf „	41,5 „

[1]) Ein Gemenge von Stücken verschiedener Grösse, von kleinen Splittern bis zu 2 bis 3 Fuss gross. — [2]) Stücke im Gewicht von 15 bis 40 Pfund.

Lignit von Neundorf, Böhmen	. . . .	38,4 Proc.
„ „ Wellonitz „	. . . . .	35,1 „
„ „ Kanden „	. . . . .	37,5 „
„ „ Verau, Pfalz	. . . . .	46,0 „
Erdkohle von Verau, „	. . . . .	35,6 „
„ „ Hartenberg, Böhmen	. .	42,1 „
„ „ Soez, „	. .	46,4 „
Pechkohle von Grünlat „	. .	37,2 „
„ „ Hirtenberg „	. .	43,9 „
„ „ Reichenau „	. .	38,1 „
„ „ Altsattel „	. .	40,3 „

Diese Resultate haben begreiflich geringeren Werth, weil der Aschengehalt der Kohlen nicht bekannt ist und weil sie nicht Durchschnittsresultate sind, wie sie nur im Grossen erhalten werden.

Endlich geben wir hier eine Zusammenstellung der Resultate verschiedener Untersuchungen über den Gehalt von Braunkohlen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nebst der Menge Asche und der daraus im Kleinen erhaltenen Kohks; die Versuche sind theils ältere von Regnault, Liebig u. A., theils neuere von Baer, Nendtvich, Casselmann, Kühnert.

Der Gehalt an verbrennlichen Bestandtheilen, an Asche und Kohks bezieht sich auf getrocknete Kohle, der Wassergehalt dagegen auf grubenfrische Kohle.

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff	Asche.	Kohks.	Wasser.
1	Braunkohle, erdige von Dux	69,5	5,6	19,9	5,0	—	—
2	„ „ von Bouches du Rhône	63,0	4,5	18,9	13,4	—	—
3	„ „ von den Niederalpen . .	69,0	5,2	22,7	3,0	—	—
4	Braunkohle, erdige stänglige, vom Meissner	70,1	3,2	7,5	15,4	—	—
5	Erdige Pechkohle vom Meissner	65,6	4,7	27,1	2,4	—	—
6	„ „ von Ringkuhl	60,8	4,3	24,6	0,8	—	—
7	„ „ vom Habichtswald . . .	57,2	4,5	26,1	1,3	—	—
8	„ Glanzkohle von Ringkuhl	66,1	4,8	18,5	2,7	—	—
9	„ „ pechkohlenartige v. Habichtswald	54,2	4,2	27,0	14,6	—	—
10	„ Unterste Schicht von Ringkuhl . . .	53,0	4,1	21,9	4,9	—	—
11	„ Mittlere „ „ „ . . .	55,0	4,0	22,3	3,2	—	—
12	„ Stillberger	50,8	4,6	21,4	6,9	—	—
13	„ Helmstedt	68,6	4,8	19,9	8,4	—	—
14	„ Schöningen	63,7	5,0	22,8	7,8	—	—
15	„ „ andere Grube	64,8	4,5	23,1	7,6	—	—
16	Lignit von Ringkuhl	51,7	5,2	30,4	1,3	—	—
17	„ „ Griechenland	60,4	5,0	25,6	9,0	38,9	—
18	„ „ Cöln	63,4	5,0	27,1	5,5	36,1	—
19	„ „ Usnach	55,3	5,7	36,8	2,2	—	—
20	„ „ Laubach	57,3	6,0	36,1	0,6	—	—
21	Erdige Braunkohle von Wigan	80,2	6,3	8,5	4,9	—	—
22	„ „ „ Conception-Bay . .	70,3	5,8	16,3	7,5	—	—
23	Lignit von Sandy-Bay, Patagonien	62,2	5,0	19,4	13,3	—	—
24	„ „ Talcahnaw-Bay	70,7	6,4	16,9	6,9	—	—
25	„ „ Lough Neagh, Irland	58,5	5,9	26,8	6,8	—	—
26	„ „ „ „ andere Probe . .	51,3	7,3	25,1	16,5	—	—

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Kohks.	Wasser.
27	Braunkohle von Schönefeld bei Aussig, Böhmen	61,2	5,1	21,3	12,3	—	21,2
28	" Rauensche, geformte, aus der Gegend von Fürstenwalde	55,6	4,1	19,0	21,1	—	11,0
29	" Rauensche, in Stücken	61,4	4,9	23,5	10,1	—	38,6
30	" von Frankfurt a. d. O.	59,6	4,8	26,4	9,0	—	16,0
31	" " Tollwitz	63,1	5,7	20,0	11,1	—	51,4
32	" " Zscherben	64,2	5,7	17,4	12,5	—	45,3
33	" " Biere	52,8	4,9	15,6	26,5	—	31,4
34	" " Stechau	64,5	5,1	25,3	4,9	—	43,7
35	" " Wittenberge	64,0	5,0	27,5	3,3	—	17,3
36	" älterer Formation aus Ungarn von Tokodt	67,5	4,7	27,8	11,0	68,7	—
37	" " Csolnock	71,5	5,2	23,2	5,6	—	—
38	" " Sarisap	67,8	4,9	27,2	9,4	61,2	—
39	" " Zsemle	71,9	4,7	23,3	4,3	59,5	—
40	" " Braunberg bei Oedenburg						
41	1) aus dem Rudolphilager	70,8	4,7	24,4	2,4	50,9	—
	2) aus dem Josephilager	71,3	5,0	23,5	4,6	46,0	—
42	" " Wildshut	53,8	4,2	25,4	15,5	54,7	—
43	" " Thallern	49,6	3,8	22,7	19,3	63,7	—
44	" " Gloggnitz	57,7	4,4	22,1	12,5	54,4	—
45	Pechkohle von Grünbach	69,6	4,2	17,4	6,9	60,9	—
46	Braunkohle von Riestedt, Georgen-Grube in						
47	der Provinz Sachsen, Stückkohle	57,1	4,1	27,0	11,6	—	33,4
	fossiles Holz	61,1	5,1	31,0	1,8	—	31,6
48	Erdige Kohle mit fossilem Holz v. Voigtstedt	49,1	4,4	32,2	14,1	—	49,2
49	" " von Löderburg	45,3	4,9	31,9	7,8	—	49,5
50	" " " Mertendorf	49,5	5,1	22,8	21,5	—	48,6
51	" " mit Knörzel von Altenweddingen	57,7	4,7	22,9	14,6	—	47,3
52	" " " " " Biere	55,9	4,7	22,5	16,8	—	46,9
53	" " " " " Tollwitz	57,4	5,2	25,4	11,8	—	49,6
54	" " " " " Pretzsch	50,8	4,9	26,2	18,4	—	50,7
55	" " von Truditz	54,0	5,2	27,9	12,8	—	48,6
56	" " mit Stücken von Brumby	47,8	4,2	18,4	29,5	—	40,6
57	" " von Zscherben	57,8	5,5	24,5	12,1	—	49,5
58	" " " Runthal, oberer Bau	59,3	5,8	26,3	8,5	—	50,0
59	" " " " unterer Bau	65,9	6,0	25,6	2,3	—	48,7
60	" " " Wörschau	60,7	5,5	23,1	10,1	—	49,9
61	" " mit Stücken von Gerstewitz	67,1	10,2	10,0	12,6	—	—
62	" " von Lebendorf	47,7	4,3	17,6	30,3	—	42,7
63	" " in wirkliche übergehend	59,6	8,9	17,9	13,7	—	—
64	Helle Lignite aus der Grube Alexandria obere Lage	70,2	6,4	21,4	1,9	49,3	48,5
65	" " aus der Grube Segen-Gottes, untere Lage	68,6	6,0	24,0	1,4	40,9	48,1
66	" " aus der Grube Neue Hoffnung, untere Lage	66,7	5,6	26,6	1,0	48,6	—
67	" " aus der Grube Gute-Hoffnung	65,0	5,9	27,1	2,0	47,3	38,6
68	" " " " " Nassau, ob. Lage	62,1	5,2	26,9	5,8	51,0	32,7
69	Dunkle Lignite aus der Grube Adolph	58,2	5,9	35,1	1,7	37,3	20,2
70	Pseudolignite von Trieschberg, obere Lage	66,7	5,6	25,3	2,4	52,5	—
71	" " Kohlensegen, untere Lage	64,3	5,5	26,1	4,1	51,3	—
72	" " Nassau, obere Lage	60,4	4,5	26,6	8,4	49,8	46,6
73	" " Victoria, obere Lage	58,8	4,5	26,7	10,0	54,6	33,5
74	" " Wilhelmszeche, obere Lage	56,7	4,5	27,4	11,3	53,6	—
75	" " Segen-Gottes, obere Lage	54,6	4,1	24,4	16,9	60,0	41,3

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Kohks.	Wasser.
76	Conglomerate aus Ligniten u. Pseudoligniten von Guter-Hoffnung . .	61,8	5,2	30,0	3,0	49,0	34,1
77	„ „ Nassau, obere Lage . .	55,2	4,2	26,6	14,0	58,0	32,6
78	Erdige Conglomerate von Oranien, ob. Lage	55,8	4,3	25,8	14,0	52,7	—
79	„ „ „ Victoria	33,9	3,0	18,7	44,3	73,4	40,7
80	„ „ „ Eduard	41,7	3,1	24,4	30,7	59,4	—
81	Blätterkohle	62,8	6,7	19,4	11,0	—	24,6
82	Verkohltes Holz	57,2	3,3	17,3	22,1	72,2	—
83	Kohle von Burglengenfeld bei Regensburg „ „ heller Lignit . . .	65,2	5,6	28,1	1,0	46,2	—
84	„ „ dunkler Lignit . .	63,7	5,8	29,4	0,9	49,8	45,6
85	„ „ Conglomerate . .	58,4	4,5	28,2	8,9	49,2	55,3

Die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Analysen sind Nr. 1 bis 3, und 17 bis 19 von Regnault; Nr. 4 bis 12 und Nr. 16 von Kühnert; Nr. 13 bis 15 von Varrentrapp; Nr. 20 von Liebig; Nr. 21 von Philipps; Nr. 22 bis 24 von Playfair; Nr. 25 und 26 von Kane; Nr. 27 bis 35 von Baer[1]); Nr. 36 bis 41 von Nendtvich[2]); Nr. 42 bis 45 von Schrötter[3]); Nr. 46 bis 62 von F. Bischof[4]); Nr. 63 bis 85 von Casselmann[5]).

Nach diesen Tabellen wechselt der Kohlenstoffgehalt der aschenfreien Kohle von etwa 50 oder 55 Proc. bis zu 70 und sogar 80 Proc.; der Gehalt an Wasserstoff wechselt von etwa 4,5 bis zu 7 Proc. und darüber; es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass ein grösserer Gehalt an fettigen und harzigen Substanzen den ausnahmsweise hohen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bedingt. Das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist auch zum Theil wegen der fremden Beimengungen wechselnd, und fällt dadurch auf 1 : 2,5; häufig ist es 1:4 und 1:5; selten 1:6 und 1:6,5.

In dem Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt sind in neuster Zeit zahlreiche Braunkohlen aus Oesterreich auf den Gehalt an Wasser und Asche, sowie auf die Quantität des durch sie reducirten Bleies untersucht; wir verweisen auf die Berichte darüber[6]).

Die Braunkohle wird hauptsächlich als Brennmaterial angewendet; in neuester Zeit dient sie zur Gewinnung von Theer behufs der Darstellung von als Leuchtmaterial dienenden flüchtigen Kohlenwasserstoffen und dickflüssigen Oelen, dem sogenannten Photogen und Solaröl und Schmieröl; man verwendet hierzu hauptsächlich die Blätterkohle; die Destillation wird theils in geschlossenen, von aussen ge-

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LVI, S. 159 u. Bd. LVII, S. 277. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 8 u. Bd. XLII, S. 365; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1115; Berichte d. Wien. Akad. Bd. VII, S. 487. — [3]) Bericht d. Wien. Akad. 1849, Nov. u. Decbr., S. 240; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 709. — [4]) Polyt. Journ. von Dingler, Bd. CXVI, S. 103. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 181 u. 372. — [6]) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, S. 150, 151, 154 und 634; 1855, S. 850; 1856, S. 152, 360, 604 und 805; 1857, S. 151; 361 und 612.

heizten Retorten vorgenommen, zweckmässiger, namentlich wenn die Kohks nicht gut verwendbar sind, in Schachtöfen, wo bei beschränktem Luftzutritt die oben abdestillirte Kohle unten verbrennt, und so zum Erhitzen der frisch aufgebrachten Kohle dient; in dieser Weise soll die Ausbeute an Paraffin in qualitativer und quantitativer Beziehung eine bessere sein. Die dichte, als Gagat bezeichnete Braunkohle wird auch wohl zu Schmucksachen verarbeitet. *Fe.*

Braunkohlencamphor, Bergtalg. Mit diesem Namen hat man verschiedenartige zum Theil in Kohlen- oder Torflagern vorkommende fossile Harze bezeichnet (s. Bd. III, S. 821).

Braunkohlenöl, *Oleum lithanthracis*, *Ol. empyreumaticum e ligno fossili*, ist der durch trockene Destillation von Braunkohle erhaltene dünnflüssige Theer. Er wird durch Erhitzen von Braunkohle erhalten und bildet sich hier neben alkalischem Theerwasser. Er muss natürlich verschiedene Eigenschaften haben, je nach der Zusammensetzung der Braunkohle und der bei der Destillation angewandten Temperatur. Der Braunkohlentheer ist von butterartiger Consistenz, braungrün oder braun, riecht unangenehm wie ein Gemisch von Bernsteinöl mit Thieröl und Steinöl; er schmeckt scharf brenzlich. Das Oel ist ein Gemenge verschiedener Substanzen (s. Braunkohlen S. 350), es enthält mehrere ölartige Körper, darunter Kreosot; enthält die Braunkohle wie gewöhnlich Schwefelkies, so ist das Oel schwefelhaltig.

Das Braunkohlenöl ward früher als äusserliches und innerliches Mittel gegen Gicht und Rheumatismus empfohlen. *Fe.*

Braunkohlenschlacke ist die nach dem Verbrennen der Kohle zurückbleibende zusammengeflossene Kohlenasche.

Braunmanganerz, syn. Rhodonit, s. Mangankiesel, Bd. V, S. 99.

Braun-Menakerz, nach dem Fundort Menakau in Cornwallis, Name für den Titanit (s. d.).

Braunroth, *Rouge-brun*, *brown-red*. Mit diesem Namen bezeichnet man theils eine aus Eisenoxyd (*Colcothar*, *Caput mortuum*) bestehende Farbe, theils eine Farbe, welche dargestellt wird durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. Eisenoxyd und 10 Thln. Minium bis nahe zum Schmelzen und Zerreiben der tiefbraunen Masse, deren Pulver einen angenehmen röthlichen Farbenton zeigt. *Fe.*

Braunsalz, Graulit, Tekticit, ein wasserhaltiges Eisensulfat, dessen Mengenverhältnisse unbekannt sind. Am Graul bei Schwarzenberg und zu Bräunsdorf in Sachsen vorgekommen, orthorhombisch krystallisirt, die Winkelverhältnisse unbekannt, undeutlich, in verticaler Richtung spaltbar, mit muschligem Bruch, bildet kleine nadelförmige, zum Theil büschelförmig verwachsene Krystalle oder derbe Partien, ist nelkenbraun, glas- bis wachsartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, hat weissen Strich, Härte = 1,5 bis 2,0, das specif. Gewicht = 2,0 ungefähr, ist wenig spröde, zerfliesst an der Luft und hat rein vitriolischen Geschmack. Vor dem Löthrohr zerfliesst es leicht [1]). *K.*

[1]) Breithaupt, Handb. d. Min. Bd. II, S. 121.

Braunschweiger Grün s. **Grün**, 1ste Aufl. Bd. III, S. 700; auch Bd. IV, S. 495.

Braunspath s. **Bitterkalk**, Bd. II, Abth. 1, S. 1106.

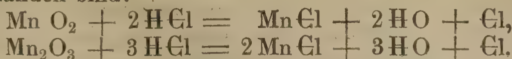
Braunstein wurden im Allgemeinen verschiedene manganhaltige Minerale genannt und durch Beinamen die besonderen Arten unterschieden, wie dieselben weiter unten beschrieben werden. Man ist bei dieser Art der Benennung nicht genau verfahren, so dass derselbe Name sogar mehreren Arten gegeben worden ist, wie man aus den Synonymen ersieht. Gewöhnlich gebraucht man den Namen Braunstein ausschliesslich für den Pyrolusit.

Pyrolusit, Braunstein, Weichbraunstein, Weichmanganerz, Graubraunstein, grauer Braunstein, Manganhyperoxyd, prismatisches Manganerz, *prismatic Manganese-Ore*, *Manganèse oxidé*, hauptsächlich aus Manganhyperoxyd $Mn O_2$ bestehend, krystallisirt orthorhombisch, doch seltener deutlich. Die Krystalle, welche gewöhnlich das Prisma $\infty P = 93^0 40'$ mit den Quer-, Längs- und Basisflächen, auch mit dem Längsdoma $P \breve{\infty} = 140^0$ darstellen, sind in der Regel kurz prismatisch, vertical gestreift, an den Enden wie zerfasert durch homologe Gruppirung vieler faseriger Krystalle, zum Theil nadel- oder tafelförmig, bilden meist krystallinische Aggregate von stengliger bis faseriger Absonderung, mit traubigen, nierenförmigen, stalaktitischen Gestalten, körnige bis dichte Massen, oder es kommt das Mineral erdig vor. Häufig sind Pseudomorphosen desselben nach Polianit, Manganit, Calcit u. a. Blätterdurchgänge finden sich nach ∞P, $\infty P \bar{\infty}$ und $\infty P \breve{\infty}$; der Bruch ist uneben bis erdig. Die Farbe ist eisenschwarz bis stahlgrau, der Glanz ist unvollkommen metallisch, bei faserigen Aggregaten seidenartig, der Strich schwarz; undurchsichtig; Härte = 2,5 bis 2,0 oder noch niedriger, wenig spröde bis milde; specif. Gewicht = 4,7 bis 5,0. In Salzsäure auflöslich, dabei daraus Chlor entwickelnd; vor dem Löthrohr unschmelzbar und auf Kohle durch starkes Glühen braun werdend. *K.*

Braunstein, käufliches Mangansuperoxyd, Glasmacherseife, *Magnesia nigra*, wird das in der Natur vorkommende, im Wesentlichen aus Mangansuperoxyd bestehende, graue, meist strahlig krystallinische Erz (s. oben) genannt. An manchen Orten, namentlich an der Lahn zu Bettenberg bei Giessen, wird es massenweise so rein gewonnen, dass es in 100 Thln. 96 Thle. Mangansuperoxyd (Pyrolusit) enthält; gewöhnlich ist es mit anderen Oxydationsstufen des Mangans, dem Oxyd (Braunit), dem Oxydhydrat (Manganit), dem Oxyd-Oxydul (Hausmannit), dem mit Baryt vereinigten Oxydhydrat (Psilomelan, Schwarzeisenstein) gemengt und enthält wohl daneben auch noch kohlensauren und schwefelsauren Kalk und Baryt, Thon, Eisenoxyd und Kieselerde.

Beiweitem die grösste Menge des Braunsteins wird zur Entwickelung von Chlor aus Salzsäure verwendet, es kommt hierbei nur der Sauerstoff in Betracht, den das Erz mehr als dem Manganoxydul entsprechend enthält, zugleich darf man aber bei minder reichen Sorten namentlich nicht übersehen, dass, wie nachstehende Formeln zeigen, auch eine grössere Menge Säure verbraucht wird, wenn statt Mangan-

superoxyd nur die niedrigeren Oxyde oder gar daneben kohlensaure Erden vorhanden sind:



$$Mn\,O_2 + 2\,HCl = Mn\,Cl + 2\,HO + Cl,$$
$$Mn_2O_3 + 3\,HCl = 2\,Mn\,Cl + 3\,HO + Cl.$$

Die Prüfung des Braunsteins auf seinen nutzbaren Sauerstoffgehalt, oder, was dasselbe ist, auf seinen Werth für die Chlorentwickelung ist daher eine dem Ankaufe stets vorhergehende, und man hat eine Menge von Methoden vorgeschlagen, welche dies auf zuverlässige und leichte Weise leisten sollten, wenige derselben entsprachen jedoch dem Zweck genügend, zumeist weil sie für den Fabrikanten zu lästig in der Ausführung sind. Die wenigsten nehmen Rücksicht auf den durch die fremden Beimengungen herbeigeführten nutzlosen Säureverbrauch. Die jetzt gebräuchlichste Methode ist von Fresenius und Will[1]) zuerst beschrieben worden, der Apparat von Mohr[2]) zweckmässig etwas verändert. Sie gründet sich auf die schon von Berthier und Thomson für den gleichen Zweck benutzte Umwandlung der Oxalsäure in Kohlensäure durch Einwirkung von Mangansuperoxyd und die Ermittelung des durch das Entweichen der Kohlensäure entstehenden Gewichtsverlustes ($Mn\,O_2 + C_2\,O_3 = Mn\,O + 2\,CO_2$; 43,6 Grm. Manganhyperoxyd entwickeln also 44,0 Grm. Kohlensäure). Wägt man 0,991 Grm. Braunstein ab, so würde der Gewichtsverlust durch entweichende Kohlensäure (1,000 Grm.) in Centigrammen angegeben den Gehalt an Mangansuperoxyd in Procenten ausdrücken. Es ist aber besser, dies Gewicht dreimal zu nehmen, also 2,973 Grm. Braunstein in das Entwickelungskölbchen zu bringen, und dann natürlich den gefundenen Gewichtsverlust durch 3 zu dividiren, um den Procentgehalt an Superoxyd zu finden.

Vor allem ist darauf zu sehen, dass man aus der zu probirenden Masse eine richtige Durchschnittsprobe erhalte. Es genügt nicht, an verschiedenen Stellen des Haufwerkes einige wenige Stücke auszulesen und diese gepulvert zu mengen. Man muss bei grossen Haufen dieselben in zwei Richtungen ganz durchstechen und etwa immer die zehnte Schaufel voll auf einen Haufen werfen lassen. Mit dem Hammer zerschlägt man hier alle grössere Stücke, mengt gut durch einander, sticht einige Schaufeln voll heraus, lässt diese in einem grossen eisernen Mörser gröblich zerstossen, mengt nochmals und nimmt hiervon die Probe. In einem Achatmörser zerreibt man etwa 8 Grm. zu ganz feinem Pulver. Es darf kein Absieben des feinsten Pulvers stattfinden, weil man sonst nur die weicheren Theile, aber keine Durchschnittsprobe untersuchen würde.

Mit Recht haben de Vry[3]) und Fresenius[4]) darauf aufmerksam gemacht, dass man den Braunstein, der feucht aus der Grube kommt und bald durch atmosphärische Niederschläge benetzt wird bald an der Luft und Sonne trocknet, von seinem hygroskopischen Wasser durch Erwärmen befreien und diesen Gehalt, wie er gerade bei der übersandten Probe gefunden wird, bei Analysen zu merkantilem Zweck auch angeben müsse, dass man aber nicht das Hydratwasser austreiben dürfe, weil dadurch der Braunstein um 3 und mehr Procente reicher an Superoxyd erscheinen könne, und so hygroskopisch

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 137. — [2]) Lehrb. d. Titrirmethoden. Braunschw. 1855, S. 167. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 249. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 277 u. Circular an d. Braunsteinverkäufer. Jan. 1855.

wird, dass er kaum auf die Wage gebracht werden kann, ohne merklich Wasser anzuziehen. Da der Braunstein bei 100⁰C. sehr langsam sein hygroskopisches Wasser verliert, so beschreibt Mohr[1]) folgende praktische Trocknungsmethode. Man bringt den ganz fein zerriebenen Braunstein in eine Schale aus dickem Metall und erwärmt diese mit einer kleinen Spirituslampe, bis das Thermometer, mit welchem man fortwährend umrührt, 110⁰ C. zeigt; dann entfernt man die Lampe, fährt fort zu rühren, wobei das Thermometer bis etwa 120⁰ C. steigt; nun bringt man die Schale unter eine Glocke, deren Luftinhalt durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure trocken erhalten wird. Fresenius hat nachgewiesen, dass bis zu 150⁰ C. kaum Hydratwasser entweicht, dass aber von da bis 250⁰ C. erhitzt manche Braunsteinsorten 6 bis 8 Proc. Hydratwasser verlieren. Zum Abwägen benutzt man ein tarirtes Schiffchen aus dem dünnsten glänzenden Messingblech gebogen (Fig 7), welches 5 bis 8 Grm. wiegt. Bei raschem Wiegen zieht der Braunstein nicht merklich Wasser an, und lässt sich von dem Schiffchen leicht und vollständig in den Probirkolben schütten. Man wiege sofort eine zweite Probe von 2,973 Grm. des getrockneten Braunsteins zur Wiederholung ab und lasse diese auf dem Schiffchen liegen. Auf den Braunstein im Kolben giesse man 30 bis 40 C.C. Wasser und setze nun den in Wachs getränkten doppelt durchbohrten Kork auf; derselbe trägt in der einen Durchbohrung eine gerade, dünne, bis an die Flüssigkeit reichende Röhre, über welche oben ein Röhrchen von vulcanisirtem Kautschuk gezogen ist, in dessen freies Ende ein kleiner Glaspfropf passt. Ausserdem reicht durch das zweite Loch des doppelt durchbohrten Korkes das ausgezogene Ende einer Probirröhre, die mit Bimssteinstückchen gefüllt ist, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind (Fig. 8). Oben ist dieselbe mit einem durchbohrten Kork geschlossen, der eine kleine gebogene Röhre trägt. Diesen entfernt man, und giesst 4 bis 5 C. C. concentrirte Schwefelsäure auf den Bimsstein. Sie verdrängt die im Bimsstein von früheren Operationen her enthalten gewesene, so dass dieser stets mit unverdünnter Schwefelsäure benetzt ist. Waren kohlensaure Erden vorhanden, so entwickelt sich sofort Kohlensäure. Man öffnet die Kautschukröhre und saugt an der Röhre über dem Bimsstein. Die durch eine enge Röhre eintretende Luft verdrängt rasch die Kohlensäure aus dem Kolben. Man schliesst nun die Kautschukröhre und bringt den Apparat nebst einem kleinen stehenden Röhrchen aus Messing oder Glas, welches circa 45 Grm. krystallisirte Oxalsäure fasst, auf der Wage ins Gleichgewicht. Man nimmt als-

Fig. 7.

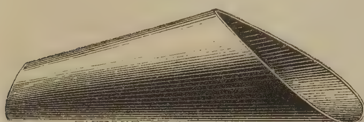


Fig. 8.

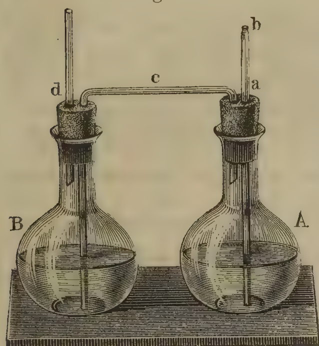


[1]) Lehrb. d. Titrirmeth. 1855, S. 164.

dann den Apparat herunter, öffnet den grossen Kork auf dem Kolben, schüttet die Oxalsäure hinein und setzt ihn sofort wieder dicht auf. Es tritt sogleich eine lebhafte Gasentwickelung ein; wenn diese nachlässt, erwärmt man auf einer kleinen Spirituslampe (jedoch nicht bis zum Kochen), bis gar keine Gasentwickelung mehr stattfindet und keine schwarze Braunsteinkörnchen mehr am Boden zu sehen sind. Man lässt erkalten, saugt, wie zu Anfang beschrieben, die Kohlensäure aus, und bringt den Apparat wieder zu dem Maassröhrchen der Oxalsäure auf die Wage. Der gefundene Gewichtsverlust wird, in Centigrammen ausgedrückt und durch 3 dividirt, direct den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd angeben. Sind kohlensaure Verbindungen vorhanden, so muss deren Kohlensäuregehalt vorerst allein bestimmt und von den nachher bei der Probe gefundenen Gewichtsverlusten abgezogen werden, oder die abgewogene Braunsteinprobe wird mit verdünnter Salpetersäure, darauf mit Wasser ausgewaschen und dann erst in das Kölbchen gebracht.

Kommt es darauf an, zu wissen, wie viel Säure bei Zersetzung eines Braunsteins auf die Verbindung mit den verunreinigenden Substanzen: Thonerde, Eisen, Kalk, Manganoxydul u. s. w., verwendet wird, also wie viel Säure ohne Nutzen für die Chlorbildung geopfert werden muss, so wird die Prüfung allerdings etwas umständlicher. Von einer Schwefelsäure, deren Stärke genau bekannt ist, wird so viel in das Kölbchen *A* (Fig. 9) abgewogen, dass 5,47 Grm. wasserfreie Säure SO_3 darin enthalten sind; dann fügt man so viel Wasser hinzu, dass das Gefäss davon zu $^1/_4$ angefüllt wird, giebt 6,5 bis 7 Grm. neutrales oxalsaures Kali oder 1 Grm. weniger von dem entsprechenden Natronsalz hinzu, wägt in einem kleinen Röhrchen 2,97 des zu prüfenden Braunsteins und in einem zweiten ungefähr eben so viel von reinem Superoxyd ab. Dies alles mit dem gefüllten Apparat tarirt man auf der Wage, wirft dann das Röhrchen mit dem zu prüfenden Braunstein in das Kölbchen *A*, verschliesst es rasch, und taucht es, sobald die Kohlensäureentwickelung langsamer wird, in heisses Wasser, um die Einwirkung zu vollenden. Man öffnet die mit dem Wachspfröpfchen *b* verschlossene Röhre *a*, ehe man das Kölbchen aus dem heissen Wasser nimmt, saugt die Kohlensäure aus, lässt abkühlen, und bringt den Apparat wieder auf die Wagschale, welche noch mit dem Röhrchen voll reinen Superoxyd belastet ist. Die sich zeigende Gewichtsabnahme in Centigrammen durch 3 dividirt, giebt die Procente an Superoxyd, welche der Braunstein enthielt. Man wirft jetzt das Röhrchen mit reinem Superoxyd ebenfalls in das Kölbchen *A* und vollendet den Versuch durch Eintauchen in heisses Wasser. Nach dem Aussaugen der Kohlensäure bringt man den Apparat wieder auf die Wage und legt 3 Grm. hinzu, was der Menge an Kohlensäure entspricht, die sich durch die vorhandene Schwefelsäure aus dem neutralen oxalsauren Salze entwickeln musste, wenn sie nur zur Zersetzung von Superoxyd verwendet wurde ($MnO_2 + KO . C_2O_3 + 2 SO_3 = MnO . SO_3 + KO . SO_3 + C_2O_4$; daher 5,47 Schwefelsäure = 3,0 Kohlensäure). Wird aber durch die

Fig. 9.



zugelegten 3 Grm. das Gleichgewicht nicht wieder hergestellt, sondern muss man auf der Seite der Tara Gewichte zulegen, ist also weniger Kohlensäure durch das zuletzt zugesetzte Superoxyd entwickelt, weil ein Theil der Schwefelsäure zur Sättigung anderer Basen verbraucht ward, so erhält man die Angabe des Gewichts derjenigen Menge an wasserfreier Schwefelsäure (x), welche nutzlos für die Sauerstoffentwickelung bei der Zersetzung von 100 Theilen solchen Braunsteins verwendet werden müssen, wenn man die auf der Wagschale zugesetzten Centigramme $= a$ mit 0,6117 multiplicirt, welcher Factor aus den Aequivalentzahlen der Schwefelsäure (40), der Kohlensäure (22) und der angewandten Menge Braunstein (2,973) erhalten wird $\frac{40 \,.\, 1}{22 \,.\, 2{,}973} = 0{,}6117$. Dieselbe Zahl a mit dem aus der Aequivalentzahl der Kohlensäure, der wasserfreien Schwefelsäure und der angewandten Menge der letzteren (5,47) erhaltenen Factor $\frac{40}{22 \,.\, 5{,}47} = 0{,}3324$ multiplicirt, giebt an, wieviel von 100 Thln. aufgewendeter Schwefelsäure nutzlos für die Sauerstoffentwickelung verbraucht wurde. Dieselbe Zahl a mit 0,5581 multiplicirt, welchen Factor man erhält, wenn man den oben für Schwefelsäure erhaltenen Factor mit der Aequivalentzahl des Chlorwasserstoffs multiplicirt und mit der Aequivalentzahl für Schwefelsäure dividirt $\frac{0{,}6117 \times 36{,}5}{40} = 0{,}5581$, zeigt die Menge der für die Chlorentwickelung unnütz verwendeten wasserfreien Salzsäure an, welche bei der Benutzung von 100 Theilen solchen Braunsteines aufgewendet wird. Die Zahl a der nicht erhaltenen Kohlensäure muss mit 0,3324 multiplicirt werden, um den procentischen Betrag der vergeudeten wasserfreien Salzsäure zu erfahren, weil statt 5,47 wasserfreier Schwefelsäure SO_3 $\left(\frac{36{,}5 \,.\, 5{,}47}{40}\right) = 4{,}99$ wasserfreie Salzsäure verbraucht werden, und die Procentmenge der vergeudeten Säure aus dem Ansatze $\frac{36{,}5 \times 1}{22 \,.\, 4{,}99} = 0{,}3324$ gefunden wird. War der zu prüfende Braunstein reines Superoxyd, so musste sich gleich bei der ersten Operation ein Verlust von 3 Grm. zeigen. Enthielt er nur durch Säuren unangreifbare, also wirkungslose Beimengungen, so musste durch das im zweiten Versuche beigefügte Superoxyd die noch vorhandene freie Schwefelsäure so viel Kohlensäure entwickeln, als in dem ersten an 3 Grm. fehlte; war aber die Schwefelsäure anderweitig gesättigt worden, so musste dieser eine geringere Kohlensäureentwickelung entsprechen, oder allgemein ausgedrückt: die Menge der Kohlensäure, welche man bei dem Verfahren weniger erhält, als der angewandten Schwefelsäure entspricht, ist nach einfachen Aequivalenten proportional dem Verluste, den man an letzterer durch andere Substanzen erlitten hat.

Man hat eine Anzahl abgeänderter Apparate vorgeschlagen, die jedoch meist minder bequem, kostspielig und sehr zerbrechlich sind, namentlich gilt das von allen aus einem Stück geblasenen Glasapparaten. Wenn man der Wage nicht über 50 bis 60 Grm. Gewicht zumuthen darf, so ist wohl der von H. Rose [1]) angegebene Apparat noch am

[1]) Lehrb. d. anal. Chem. Bd II, S. 87.

meisten zu empfehlen. *a*, Fig. 10, nimmt den gewogenen Braunstein, Wasser und neutrales oxalsaures Kali auf. Die Anwendung von freier Oxalsäure mögte hierbei nicht zu empfehlen sein, weil man den zerbrechlichen Apparat nicht rasch genug nach dem Einbringen schliessen kann. *b* enthält mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure, *c* mit Schwefelsäurehydrat getränkten Bimsstein oder Chlorcalcium. Nachdem der gefüllte, nicht über 60 Grm. wiegende Apparat, tarirt worden, lässt man durch mehrmaliges Neigen desselben nach und nach alle Schwefelsäure aus *b* in *a* laufen, erwärmt zuletzt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und saugt dann bei *d*, um die Kohlensäure aus dem Apparate zu entfernen.

Fig. 10.



Seit die maassanalytischen Methoden mehr Anwendung gefunden haben, hat man sich mit Recht bemüht, auch eine allen Anforderungen genügende für die Prüfung des Braunsteins zu finden. Hempel[1]) schlug zuerst auch hierfür eine titrirte Auflösung von Oxalsäure im Ueberschuss anzuwenden vor. Die Menge der unzersetzt gebliebenen Oxalsäure wird dann durch Zusatz einer titrirten Chamäleonlösung bestimmt. Man wägt 2,18 Grm. getrockneten Braunstein ab, giebt denselben in eine Kochflasche, lässt aus einer Quetschhahnbürette etwa 30 C.C. der Normalkleesäurelösung (s. Analyse, volumetrische, Bd. I, S. 907.) zufliessen (50 C. C. würden, wenn sie verbraucht werden, 100 Theilen reinem Superoxyd entsprechen) und fügt nun 4 bis 5 C.C. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Nachdem die Gasentwickelung in der mit einem Uhrglas bedeckten Flasche ziemlich aufgehört hat, erwärmt man, bis man keinen unzersetzten Braunstein mehr am Boden liegen sieht, und setzt, falls dies nicht gelingt, noch etwa 10 C. C. Normalkleesäure hinzu und erwärmt nochmals. Bei sehr reinem Braunstein, der mehr als 90 Proc. Superoxyd enthielt, würde natürlich nochmals Oxalsäure zugesetzt werden müssen, um alles Superoxyd zu reduciren; ein Mangel an Oxalsäure erkennt sich, indem trotz Erwärmung schwarzes Braunsteinpulver zurückbleibt. Ist aller Braunstein zersetzt, giesst man die Flüssigkeit in ein auf 300 C. C. markirtes Glas, giebt auf den Rückstand in der Kochflasche noch 2 bis 3 C. C. Oxalsäurelösung und etwas Schwefelsäure, erhitzt, spült alles in das Glas und füllt mit Wasser bis zu 300 C. C. auf. Ist die Flüssigkeit nur weisslich getrübt, so braucht man sie nicht zu filtriren, erscheint sie von ausgeschiedenem Eisenoxyd braun, so filtrirt man etwas mehr als 100 C. C. ab. 100 C. C. dieser Lösung misst man ab und verdünnt sie mit viel stark angesäuertem Wasser. Zu starke Säure könnte Veranlassung zu falschen Resultaten durch Entwickelung von

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 627 u. Mém. sur l'empl. de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées 1853.

Chlor beim Zusatz der Chamäleonlösung geben; die ersten Tropfen der Lösung dürfen nur lebhaft roth färben, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit, weiterer Zusatz veranlasst wieder die rothe Färbung, dann wird die Lösung bei frischem Zusatz von Chamäleon braun, dann gelb, zuletzt farblos. Gegen Ende des erforderlichen Zusatzes geht die rothe Farbe unmittelbar ins Farblose über. Man darf nunmehr nur tropfenweise zusetzen, denn mit einemmale verschwindet die Farbe nicht mehr. Die ganze Flüssigkeitsmenge, von der man nur 100 C.C. angewandt hat, betrug 300 C.C. Man reducirt nun die Menge der Chamäleonlösung auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewandten Menge ab und nimmt den Rest doppelt, weil man 2,18 statt 4,36 Braunstein angewandt hatte, wodurch man den Gehalt derselben an Mangansuperoxyd in Procenten erfährt. Angenommen, man habe gefunden, dass 1 C.C. der benutzten Chamäleonlösung 0,1846 C.C. der Normalkleesäure entspreche, man habe $\frac{4,36}{2} = 2,18$ Grm. Braunstein abgewogen, im Ganzen 50 C.C. Kleesäure bei der Zersetzung zugefügt. Von der auf 300 C.C. verdünnten Flüssigkeit zweimal je 100 C.C. abgemessen, und der einen Portion 5,7, der anderen 5,8 C.C. Chamäleonlösung, im Durchschnitt also 5,75 C.C. hinzufügen müssen, dies entspricht $5,75 \times 3 = 17,25$ C.C. auf die ganze Menge. 17,25 C.C. Chamäleonlösung entsprechen 3,184 C. C. Normalkleesäure ($17,25 \times 0,1846 = 3,184$); ferner $50 - 3,184 = 46,816$ und diese verdoppelt geben 93,632 Proc. Mangansuperoxyd.

Der Vorzug dieser Methode besteht wesentlich darin, dass man keine grossen Glasapparate zu wiegen braucht, was schwer mit Genauigkeit geschehen kann; der Anwendung von Zinnchlorürlösung mit chromsaurem Kali (s. Bd. I, S. 927) verdient sie vorgezogen zu werden, weil die Zinnchlorürlösung so gut wie die Chamäleonlösung immer frisch titrirt werden muss, und weil Eisenoxyd auf Zinnsalz oxydirend wirkt. Streng [1]) hat die letztere zuerst von Penny [2]) vorgeschlagene Methode dadurch verbessert, dass er die Lösung, welche man erhielt, wenn der gepulverte Braunstein mit titrirter Zinnchlorürlösung übergossen, darauf Salzsäure im Ueberschuss zugefügt und durch Erwärmen die vollständige Lösung des Mangans erzielt worden ist, mit etwas Stärkekleister und Jodkalium versetzt. Die titrirte chromsaure Kalilösung bewirkt dann ein plötzliches Blau- und Undurchsichtigwerden der ganzen Flüssigkeit, sobald alles Zinnoxydul in Oxyd verwandelt ist. Ein weiterer Uebelstand dieser Methode ist aber, dass man sehr harten Braunstein lange Zeit erwärmen muss, und dann eine Oxydation des Zinns durch Hinzutreten von Luft schwer ganz zu vermeiden sein mögte. Der Punkt der vollendeten Reaction ist weit besser zu erkennen, als nach Penny durch Zusatz von essigsaurem Blei oder Schwefelcyankalium und Eisenvitriol. Schabus [3]) empfiehlt, 8,34 Grm. Eisenvitriol zugleich mit 1,32 Grm. Braunstein in Salzsäure unter Erwärmung zu lösen, und durch saure chromsaure Kalilösung den

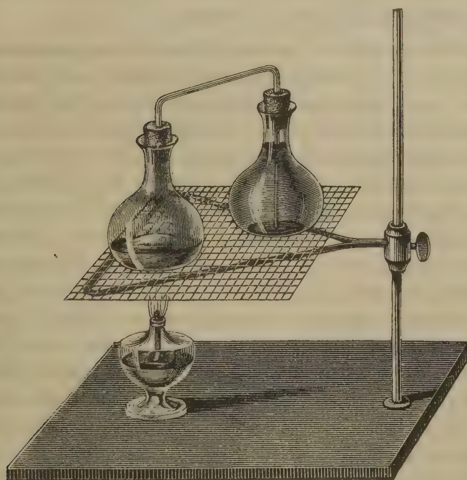
[1]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. XCII, S. 57; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 411.; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 220; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 716. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 60; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 599; 1851, S. 663; 1852, S. 720. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 634.

Rest des Eisenoxyduls zu bestimmen; aber es ist nicht leicht, von anhängender saurer Mutterlauge freien Eisenvitriol trocken und oxydfrei zu erhalten und die weitere Oxydation desselben in der erwärmten Flüssigkeit zu verhindern. Levol hat deshalb vorgeschlagen, stets ein Stückchen Eisendraht abzuwiegen und aufzulösen. Dadurch vermeidet er nicht den zuletzt erwähnten Uebelstand, und die Operation wird viel umständlicher. Mohr hat dagegen durch Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak und Bestimmung des Restes des Eisenoxyduls durch Chamäleonlösung diese Prüfungsmethode sehr genau und praktisch gemacht.

Das Eisenoxyduldoppelsalz erhält man durch Auflösung von 139 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol und 66 Thln. schwefelsaurem Ammoniak in kochendem Wasser. Das Salz krystallisirt in bläulich grünen, sehr harten Krystallen, die sich an der Luft nicht oxydiren und nicht verwittern. Es ist bequem, wenn man die Krystalle zu pfefferkorngrossen Stückchen zerschlägt und das Feinere absiebt, weil man es dann leicht nach dem Abwiegen ohne Rückstand aus dem Schiffchen entleeren kann.

Man verfährt weiter auf folgende Weise. Da 2 At. des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks ($FeO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$) $= 392$ durch 1 At. Manganhyperoxyd $MnO_2 = 43{,}6$ in Oxydsalz übergeführt werden, und diese Atom-Zahlen im Verhältniss von $10 : 1{,}112$ stehen, so wägt man genau 1,112 Grm. getrockneten Braunstein ab, schüttet dieselben in einen kleinen weithalsigen Kolben, giebt je nachdem man den Braunstein von geringerem Superoxydgehalt schätzt als 70 Proc. 7, wenn man ihn höher schätzt, 8 bis 9 Grm. des Eisenoxyduldoppelsalzes hinzu, giesst einen Ueberschuss an rauchender Salzsäure darauf und verschliesst mit dem die doppelt rechtwinkelig gebogene Glasröhre tragenden Kork (Fig. 11.) Man taucht nun das freie Ende der Glasröhre in das Wasser, welches der zweite kleine Kolben enthält, und stellt den Apparat auf ein Drahtnetz. Durch Untersetzen einer kleinen Spirituslampe erwärmt man den Inhalt der Zersetzungsflasche, bis der Bodensatz ungefärbt erscheint, was rasch stattfindet, wenn man den Braunstein fein genug zerrieben hatte. Sobald man die Lampe entfernt, steigt das Wasser aus dem vorderen Kolben in die Zersetzungsflasche zurück und kühlt diese ab. Es bleibt ein Tropfen in dem Röhrchen stehen, so dass man auch dann so wenig wie während des Kochens eine oxydirende Einwirkung der Luft zu fürchten hat.

Fig. 11.



Nach Abkühlung des Inhalts beider Kölbchen, was durch Eintau-

chen in kaltes Wasser befördert werden kann, spült man denselben in eine Wasser enthaltende Mischflasche und ermittelt den Rückhalt an Eisenoxydul durch eine titrirte Chamäleonlösung, deren Titer man gegen 1 Grm. des Eisenoxyduldoppelsalzes festgestellt hat.

Wenn z. B. zur Oxydation von 1 Grm. des Eisenoxydulsalzes 21,4 C.C. der Chamäleonlösung verbraucht wurden, zur Oxydation des dem Braunstein überschüssig zugesetzten Eisenoxydulsalzes aber 18 C. C., so entsprechen diese $\frac{180}{214} = 0{,}841$ Grm. Eisensalz. Hätte man 10 Grm. Eisenoxydulsalz zugesetzt, so würde man davon 0,841 Grm. abzuziehen haben, die nicht oxydirt wurden, also 9,159 wurden oxydirt, der Braunstein enthielte 91,59 Proc. Superoxyd oder diesen entsprechend verwendbaren Sauerstoff. Hätte man nur 7 Grm. Eisenoxydulsalz dem Braunstein zugefügt und doch 18 C. C. Chamäleonlösung zur vollständigen Oxydation desselben hinzufügen müssen, so betrüge der Superoxydgehalt (7 — 0,841 = 61,59) 61,59 Proc. Wenn man einem geringhaltigen Braunstein ebenfalls 10 Grm. Eisenoxydulsalz zugefügt hätte, so würde man wegen der grossen Menge verbrauchter Chamäleonlösung ein minder genaues Resultat erhalten.

Um vor dem Versuche die Luft aus der Zersetzungsflasche zu entfernen, kann man, nachdem die oben genannten Substanzen eingetragen sind, einige erbsengrosse Stücke doppelt-kohlensaures Natron oder Marmor hineinwerfen und rasch den Kork aufsetzen. Die entwickelte Kohlensäure verdrängt die Luft bis sie selbst durch die Wasserdämpfe beim Erhitzen ausgetrieben wird.

Diese Methode giebt sehr genaue und gleichförmige Resultate. Sie gestattet ganz concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, was die vollständige Zersetzung des Braunsteins sehr befördert, und worin sich der oft beigemengte braune Thon löst, so dass ein Filtriren der Lösung bei genügender Verdünnung nicht mehr nöthig erscheint, um die Farbenveränderung in der Flüssigkeit scharf erkennen zu lassen.

Die meiste Verbreitung hatte früher die von Graham angegebene, von Otto verbesserte Methode der Braunstein-Bestimmung mit Recht deshalb gefunden, weil sie von allen am leichtesten für solche auszuführen ist, die nicht mit chemischen Arbeiten vertraut und mit Apparaten versehen sind. Sie werden auch noch jetzt gern dies Verfahren benutzen. Die Methode beruht ebenfalls auf der Oxydation von Eisenoxydul, und Otto bereitet sich den erforderlichen Eisenvitriol in Pulverform und möglichst oxydfrei, indem er rostfreie Nägel in verdünnter Schwefelsäure zuletzt unter Erwärmung löst und die heiss filtrirte Lösung so lange mit starkem Weingeist versetzt, als dadurch noch Eisenvitriol gefällt wird. Er bildet ein bläulich weisses krystallinisches Pulver, was man auf einem Filter sammelt, mit Weingeist auswäscht, zwischen Papier möglichst abtrocknet und dann ausgebreitet an der Luft liegen lässt, bis es nicht mehr nach Weingeist riecht, sodann aber in luftdicht verschliessbaren Gläsern aufbewahrt. Es würde durch schwefelsaures Eisensenoxydulammoniak zweckmässig ersetzt werden, nur müssten dann zu dem Versuch statt 31,9 Grm. Eisenvitriol 44,98 Grm. von dem Doppelsalz abgewogen werden.

Von dem feinzerriebenen und getrockneten Braunstein wiegt man 5 Grm. ab, übergiesst sie mit ungefähr 10 C. C. Wasser in einem

kleinen Kolben, setzt 50 C.C. starker Salzsäure hinzu. Man giebt nun anfangs mehr auf einmal, zuletzt vorsichtig von den 31,9 Grm. abgewogenem Eisenvitriol hinzu und erwärmt die Flüssigkeit etwas, bis eine mittelst Eintauchen eines Glasstabes herausgenommene Probe, mit einem Tropfen einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz auf einem Porcellanteller zusammengebracht, eben anfängt einen blauen Niederschlag zu erzeugen und nicht mehr nach Chlor riecht. Dann wägt man den übriggebliebenen Eisenvitriol zurück und zieht dies Gewicht von 31,9 Grm. ab. 1 Aeq. reines Mangansuperoxyd (43,6) kann soviel Chlor (35,5) entwickeln, dass dadurch 2 Aeq. Eisenvitriol (2 . 139 = 278) in schwefelsaures Oxydsalz und Chlorid übergeführt werden. 5 Grm. reines Mangansuperoxyd verwandeln daher 31,9 Grm. Eisenvitriol in Oxydsalz, oder $319 : 100 = v : x$; x ist daher $= \frac{100}{319} \cdot v = 0{,}313 . v$, wo v das Gewicht der verbrauchten Menge Eisenvitriol in Decigrammen ist. Diese Zahl v mit 0,313 multiplicirt giebt daher den Procentgehalt des geprüften Braunsteins an Superoxyd. Die Procente an Chlor, welche der Braunstein mit Salzsäure behandelt zu liefern vermag, berechnen sich aus $v \times 0{,}255$, denn 1 Aeq. Chlor (35,5) entspricht 2 Aeq. Eisenvitriol (278), und da 5 Grm. Braunstein genommen wurden, ist also $278 : 35{,}5 = 100 : x . 5$; oder $x = \frac{355}{278 \times 5} = 0{,}255$. Gesetzt, man habe 8,9 Grm. Eisenvitriol übrig behalten, also 31,9 — 8,9 = 23,0 Grm. verbraucht, so hätte der Braunstein $230 \times 0{,}313 = 72$ Proc. Superoxyd enthalten und vermögte $230 \times 0{,}255 = 58{,}6$ Proc. Chlor zu liefern. Da 43,6 Manganhyperoxyd = 35,5 Chlor entsprechen, so berechnet sich aus dem Procentgehalt an ersterem auch der letztere durch Multiplication mit $\frac{35{,}5}{43{,}6} = 0{,}814$; und bei vorstehendem Beispiel ist $72 \times 0{,}814 = 58{,}6$.

Um der jedesmaligen Berechnung enthoben zu sein, hat Otto nachstehende Tabelle berechnet (s. f. S. 368).

Der Braunstein muss bei dieser Prüfung äusserst fein gerieben sein; es ist nicht möglich einen geringen Verlust an Chlor zu vermeiden, gut ausgeführt liefert die Methode aber für praktische Zwecke genügend genaue Resultate. Hätte man statt des Eisenvitriols das Eisendoppelsalz angewendet, so müsste man die Zahl der verbrauchten Decigramme nur mit 0,2222 multipliciren, um den Procentgehalt an Superoxyd, oder mit 0,1811, um den Gehalt an Chlorprocenten zu erfahren.

Um obenstehendes Beispiel beizubehalten würde man von den abgewogenen 44,98 Grm. Eisendoppelsalz 32,42 Grm. verbraucht haben, $32{,}42 \times 0{,}2222 = 72{,}0$ Proc. Superoxyd und $32{,}42 \times 0{,}1811 = 58{,}7$ Proc. Chlor gefunden haben.

Der Vollständigkeit halber sind noch folgende Prüfungsweisen zu erwähnen.

Berzelius brachte den getrockneten Braunstein in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeblasen war. Nach dem Einfüllen zog er das offene Ende in eine Spitze aus, verband diese durch einen Kork mit einem Chlorcalciumrohr und erhitzte jene so stark als möglich. Wenn der Braunstein kohlensaure Erden enthält,

Tabelle, welche die, den verbrauchten Decigrammen oder Granen von Eisenvitriol entsprechenden Procente an Mangansuperoxyd und Chlor angiebt, wenn 5 Grm. oder 50 Gran Braunstein und 31,9 Grm. oder 319 Gran Eisenvitriol zur Prüfung genommen worden sind.

Rückständiger Eisenvitriol. Decigrm. od. Grane.	Verbrauchter Eisenvitriol. Decigrm. od. Grane.	Der Braunstein entspricht Procenten an Superoxyd.	Der Braunstein liefert Procente Chlor.	Rückständiger Eisenvitriol. Decigrm. od. Grane.	Verbrauchter Eisenvitriol. Decigrm. od. Grane.	Der Braunstein entspricht Procenten an Superoxyd.	Der Braunstein liefert Procente Chlor.
0	319	100	81,3	98	221	69	56,3
3	316	99	80,6	102	217	68	55,3
6	313	98	79,8	105	214	67	54,5
9	310	97	79,0	108	211	66	53,8
12	307	96	78,2	111	208	65	53,0
15	304	95	77,4	115	204	64	52,0
18	301	94	76,5	118	201	63	51,2
22	297	93	75,7	121	198	62	50,5
25	294	92	75,0	124	195	61	49,7
28	291	91	74,3	127	192	60	48,9
31	288	90	73,5	130	189	59	48,2
34	285	89	72,7	134	185	58	47,2
38	281	88	71,6	137	182	57	46,4
41	278	87	70,9	140	179	56	45,6
44	275	86	70,1	143	176	55	44,9
47	272	85	69,3	147	172	54	43,8
50	269	84	68,6	150	169	53	43,1
53	266	83	67,8	153	166	52	42,3
57	262	82	66,8	156	163	51	41,5
60	259	81	66,0	159	160	50	40,8
63	256	80	65,3	162	157	49	40,0
66	253	79	64,5	165	154	48	39,3
69	250	78	63,7	168	151	47	38,5
73	246	77	62,7	172	147	46	37,5
76	243	76	61,9	175	144	45	36,7
79	240	75	61,2	178	141	44	35,9
82	237	74	60,4	182	137	43	34,9
85	234	73	59,6	185	134	42	34,2
89	230	72	58,6	188	131	41	33,4
92	227	71	57,8	191	128	40	32,6
95	224	70	57,1				

müssen diese zuerst durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure vollständig entfernt und das ausgewaschene Pulver sehr sorgsam getrocknet werden. Das Superoxyd geht jedoch nur sehr schwierig in Oxyd-Oxydul, $MnO.Mn_2O_3$, über, und es ist besser, das geglühte Oxyd nochmals in einem Platintiegel auszuglühen, weil man sonst Rückhalt von Superoxyd befürchten muss. Diese Methode ist deshalb ungenau, weil der etwaige Fehler in der Bestimmung des entweichenden Sauerstoffs eine sehr grosse Differenz in dem berechneten Superoxyd ergiebt.

Berthier schlug vor, die sich bei der Einwirkung von Braunstein auf Oxalsäure und verdünnte Schwefelsäure entwickelnde Kohlensäure in Barytwasser aufzufangen und den entstehenden kohlensauren Baryt zu wiegen. Oder man übergiesst den Braunstein mit Salzsäure

und leitet das sich entwickelnde Chlor in eine mit schwefliger Säure gesättigte Chlorbariumlösung. Es entsteht schwefelsaurer Baryt, der gewogen werden kann.

An diese Methode reiht sich eine ganze Menge der noch fernerweit vorgeschlagenen Bestimmungsweisen. Alle haben das gemein, dass man aus Salzsäure durch Erwärmen mit Braunstein Chlor entwickelt und dieses in verschiedenen, oxydable Körper enthaltenden Lösungen auffängt, den unoxydirten Theil jener aber durch titrirte Lösungen ermittelt. Gegen alle diese Verfahrungsarten gilt die Einwendung, dass sie mühsam auszuführen sind, dass die Verbindungen der Apparate, Kork und Kautschuk, durch Chlor angreifbar sind.

Man hat Lösungen von Eisenoxydul und von Zinnchlorür vorgeschlagen. Es liegt kein Grund vor, das Eisenoxydulsalz nicht unmittelbar mit dem Braunstein und der Salzsäure zu vermengen. Zinnchlorür wird schon durch Eisenoxyd höher oxydirt, kann daher bei eisenhaltigem Braunstein nicht zugemischt werden, es absorbirt ausserdem sehr langsam das Chlor und ist deshalb nicht zu empfehlen.

Bunsen lässt das entwickelte Chlor von Jodkalium absorbiren, entfärbt mit einer überschüssigen Menge von schwefliger Säure, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Ueberschuss der schwefligen Säure durch titrirte Jodlösung (s. Analyse, volumetrische, Bd. I, S. 921). Mohr fängt das sich entwickelnde Chlor in einer Lösung von arseniger Säure, die mit viel kohlensaurem Natron versetzt ist, auf, und bestimmt den nicht oxydirten Rest derselben durch titrirte Jodlösung (s. Analyse, volumetrische, Bd. I, S. 925).

Diese beiden Methoden geben ausserordentlich genaue Resultate, verlangen aber eine geübte Hand in der Ausführung chemischer Arbeiten. Mohr's Methode besitzt den grossen Vorzug vor den meisten bis jetzt angewandten, dass die Absorption des Chlors in einer alkalischen Flüssigkeit stattfindet, ein Verlust durch Entweichen daher gar nicht zu fürchten.

Gay-Lussac [1]) hat zuerst folgendes früher sehr geschätztes Verfahren angegeben; er lässt 3,98 Grm. des zu prüfenden Braunsteins abwägen, weil diese Menge an reinem Superoxyd gerade hinreichen würde, um 1 Liter Chlorgas von 0°C. und 0,760 M. Druck zu liefern, wenn es mit einer genügenden Quantität Salzsäure erwärmt würde. Das sich entwickelnde Chlor wird in einer verdünnten Kalilösung aufgefangen, deren Volumen man nach Beendigung des Versuches auf 1 Liter vermehrt. Es würde diese Flüssigkeit eine normale Chlorlösung von 100° nach seiner Bezeichnung darstellen, wenn 1 Liter Chlorgas absorbirt worden ist. Findet man mittelst der chlorometrischen Probe (s. d. Art. Chlorometrie), dass die Kalilauge einem geringeren Gradegehalt entspricht, so enthält der untersuchte Braunstein nur soviel Procente Mangansuperoxyd, als man Chlorgrade findet. Der Braunstein wird auf der S. 360 beschriebenen Blechkapsel abgewogen, in ein Kölbchen von circa 5 Centim. Durchmesser geschüttet und mit rauchender Salzsäure übergossen, die man in einer 25 C. C. fassenden Glasröhre abgemessen hat. Man setzt sofort auf den Kolben eine lange gebogene Glasröhre auf, welche in den Bauch der Vorlage reicht, die von circa 1/2 Liter Flüssigkeit bis in den langen Hals gefüllt wird

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 252; daraus Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVIII, S. 47.

und worin 9 bis 10 Grm. reines kaustisches Kali gelöst enthalten sein müssen. Das sich entwickelnde Chlor nebst der Luft aus dem Kolben begeben sich in die Kugel der Vorlage. Ersteres wird rasch absorbirt, letztere kann, wenn die Vorlage schief genug gelegt ist, nicht entweichen, sondern drängt nur einen Theil der Flüssigkeit in den Hals der Vorlage. Um die Chlorentwickelung zu vollenden, erhitzt man die Säure in dem kleinen Kolben, bis die Gasleitungsröhre von dem Wasserdampfe sehr heiss geworden, was anzeigt, dass durch die Wasserdämpfe bereits alles Chlor in die Vorlage getrieben worden ist. Ohne den Kolben vom Feuer zu nehmen, weil sonst die Absorptionsflüssigkeit leicht zurücksteigen könnte, lüftet man den Kork, entfernt dann die Röhre aus der Vorlage, spült sie ab, schüttelt, ohne die Vorlage aufzurichten, einige Zeit gut um, giesst die Kalilauge dann in eine Flasche, worin durch eine Marke am Hals ein Liter genau gemessen werden kann, spült mit Wasser nach und füllt bis zu der Marke mit Wasser auf. Diese Flüssigkeit prüft man am besten mit titrirter Lösung von arseniger Säure auf die im Art. Chlorimetrie beschriebene Weise.

Kennt man genau die Stärke der angewendeten Salzsäure, hat man genau 25 C.C. derselben verwandt und nicht zu rasch bei der Auflösung dieselbe erhitzt, so kann man leicht erfahren, wie viel von der Salzsäure zur Zersetzung des im Braunstein enthaltenen Superoxydes gedient und wieviel zur Sättigung darin enthaltener Verunreinigungen, Thonerde, Eisenoxyd, kohlensauren Kalk, verbraucht worden ist, wenn man die nöthigenfalls filtrirte Lösung von Manganchlorür so lange mit titrirter Natronlösung versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Für je 1 Aeq. Chlor das in der Kalilösung gefunden wurde, hat man 2 Aeq. Salzsäure verbraucht, weil 1 Aeq. der letzteren zur Bildung von Manganchlorür verwandt wurde ($MnO_2 + 2\,ClH = MnCl + 2\,HO + Cl$). Wenn man hiernach die zur Manganchlorürbildung und zur Chlorentwickelung nöthige Menge Säure berechnet, dazu die durch das Natron noch gesättigte Säurequantität hinzuaddirt und diese Summe von dem Gehalt der 25 C.C. Salzsäure, welche man angewandt hat, abzieht, so erhält man das Quantum der bei Zersetzung der gegebenen Braunsteinprobe nutzlos verbrauchten Salzsäure.

Weniger genau bestimmt Gay-Lussac die freie und danach auch die nicht zur Chlorentwickelung verbrauchte Salzsäure im Rückstande, wenn eine abgewogene Menge Salzsäure von bekannter Concentration angewendet war, indem er in den Entwickelungsapparat ein Stück Marmor bringt und den Rest desselben wiegt, nachdem es so lange darin gelegen, bis alle freie Säure neutralisirt worden ist.

Da die Rückstände von der Chlorbereitung aus Braunstein und Salzsäure, welche im Wesentlichen Manganchlorür enthalten, fast werthlos sind und der Braunstein bei dem grossen Verbrauche im Preise steigt, so hat man sich vielfach bemüht, das darin enthaltene Mangan wieder in Superoxyd auf eine rentable Weise zurückzuführen. Balmain[1]) und Dunlop[2]), später Elliot[3]), liessen sich solche Verfahrungsweisen patentiren. Reissig[4]) untersuchte die Bedingungen,

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 238; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 112. — [2]) Dingler's polyt Journ. Bd. CXL, S. 104. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 238. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1857, S. 27, u. daraus Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 439.

unter denen man nach diesen Methoden die grösste Menge von Superoxyd erhält, und Kestner[1]) hat das von Dunlop verbesserte Verfahren im Grossen von diesem angewandt gesehen und selbst benutzt. Es besteht darin, dass man in dem flüssigen Rückstand der Chlorbereitung durch Zusatz von Kalkhydrat und fein gepulvertem kohlensauren Kalk die überschüssige Salzsäure sättigt und das Eisenoxyd ausfällt. Die von diesem abgezogene helle Flüssigkeit enthält nur etwas Chlorcalcium neben Manganchlorür. Sie wird in eine mit Rührvorrichtung versehene eiserne Blase gegeben und die nöthige Menge feingepulverten kohlensauren Kalkes beigemischt. Man leitet nun gespannte Wasserdämpfe ein, und rührt die Mischung bei 4 Atmosphären Dampfspannung 3 bis 4 Stunden. Es bildet sich kohlensaures Manganoxydul und Chlorcalcium. Ersteres wird sorgfältig ausgewaschen und dann so weit getrocknet, bis es Teigform angenommen hat und bequem in einen Muffelofen gebracht werden kann, wo man es allmälig bis zu 300° C. erhitzt und einige Stunden bei dieser Temperatur erhält unter zeitweiligem Zutritt von Wasserdampf, was die Umwandlung in Superoxyd sehr befördern soll. Es ist darauf zu sehen, dass das kohlensaure Oxydul nicht fest zusammengedrückt werde, damit die Kohlensäure leicht entweiche und der poröse Zustand die Berührung mit der Luft befördere. Die Oxydation scheint nur durch sehr langes Erhitzen weiter getrieben werden zu können, als dass auf 3 Aeq. Mangan 5 Aeq. Sauerstoff kommen: $2 MnO_2 + MnO$, was 73 Proc. Superoxyd entspricht. Die älteren Vorschläge, das Manganoxydul durch Fällung des Chlorrückstandes mit rohem kohlensauren Ammoniak, in dem Wasser der Gasfabriken enthalten, darzustellen, ist in vieler Hinsicht weniger praktisch. Im Grossen erhält man in der Regel nur Producte, welche 60 bis 65 Proc. Superoxyd enthalten. Aber sie eignen sich ganz vortrefflich zur Chlorentwickelung und werden bei sehr wenig erhöheter Temperatur leicht und vollständig von Salzsäure zerlegt. Der Rückstand kann immer aufs Neue auf gleiche Weise zugute gemacht werden. Die Bedeutung dieser Regeneration liegt namentlich darin, dass sie dem Steigen der Preise des Braunsteins eine ganz bestimmte Grenze setzt. Kuhlmann[2]) stellt aus dem Manganchlorür durch Glühen mit Schwerspath und Kohle Chlorbarium und Schwefelmangan dar.

Die zweite wichtige technische Verwendung des Braunsteins ist die Entfärbung der durch Eisenoxydul grün gefärbten Gläser. Man nahm früher allgemein an, dass die Wirkung auf der Umwandlung des Eisenoxyduls oder Oxydoxyduls in Oxyd beruhe, indem die gelbliche Farbe des Oxyds im Glase weniger intensiv und daher minder wahrnehmbar ist als die schwarzgrüne des Oxydoxyduls. Liebig[3]) glaubt jedoch, dass die Entfärbung auf der Mischung mit complementären Farbtönen versehener Gläser beruhe. Aehnlich wie rothe Kobaltlösungen mit grünen Nickellösungen, im richtigen Verhältniss gemischt, fast farblos erscheinen, so gebe das violette Manganglas mit dem grünnen Eisenglas eine nur schwach bläulich erscheinende Masse. Probeweises Zusammenschmelzen von fertigem Manganglas mit eisenhaltigem Glas müsste die Frage leicht entscheiden. *V.*

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 440. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 59. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 112.

Braunsteinblende, Braunsteinkies, wurde das auch Manganglanz genannte Mineral, Mn S, genannt.

Braunsteinerz, granatförmiges, s. Spessartin.

Braunstein, grauer, Manganit, Graubraunstein, gewässertes Manganhyperoxyd, prismatoidisches Manganerz, Graumanganerz, Braunsteinmulm, *Manganèse oxidé*, *Acerdèse*, *grey oxide of Manganese*, nach vielen Analysen = $Mn_2O_3 . \dot{H}O$. Krystallisirt orthorhombisch, die Krystalle vorherrschend prismatisch ausgebildet, bilden gewöhnlich die Combination mehrerer Prismen, wie $\infty P = 99^0 40'$, $\infty \breve{P}\frac{3}{2} = 103^0 23$ und $\infty \breve{P} 2 = 118^0 44'$ mit vertical gestreiften Flächen, welche die Folge von vielfacher Zusammensetzung der Individuen mit parallelen Achsen sind, an den Enden finden sich die Basisflächen, das Querdoma $\bar{P}\bar{\infty} = 114^0 19'$ und verschiedene Pyramiden. Häufig sind stänglige, strahlige, faserige, seltener körnige bis dichte, auch erdige Massen (Braunsteinmulm). Sehr vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, unvollkommen parallel den Basisflächen und parallel ∞P; Bruch uneben. Dunkel stahlgrau, bis eisen-, sammt- oder bräunlich schwarz, unvollkommen metallisch glänzend, undurchsichtig, Strich braun; Härte = 3,5 bis 4,0, etwas spröde, specif. Gewicht = 4,3 bis 4,4. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöslich, dabei Chlor entwickelnd; im Glasrohr erhitzt Wasser gebend; vor dem Löthrohr unschmelzbar. *K.*

Braunsteinkalk s. Calcit.

Braunsteinkies, syn. Manganblende, s. Manganglanz.

Braunsteinkiesel s. Spessartin.

Braunsteinmulm s. Braunstein, grauer.

Braunstein, piemontesischer, Piemontit, Manganepidot, *Epidote manganésifère*, *Manganesian epidote*, von St. Marcel in Piemont, gehört der Zusammensetzung nach in das Geschlecht der Epidote, indem das Mineral, verglichen mit dem Epidot, die gleiche Formel $3 RO . SiO_3 + 2 (R_2O_3 . SiO_3)$ hat, worin ausser Thonerde und Kalkerde Mangan- und Eisenoxydul und Oxyd enthalten sind, wie die Analysen desselben von Cordier[1]), Geffken[2]), Hartwall[3]), Sobrero[4]) und H. Sainte-Claire Deville[5]) gezeigt haben. Die Angaben über den Gehalt an Oxydul und Oxyd sind verschieden, Deville fand nur Oxyde, es mag jedoch das Mineral selbst darin verschiedene Verhältnisse zeigen, wie aus den anderen Bestandtheilen hervorgeht. Dieses Mineral bildet vorherrschend prismatische, stenglige bis nadelförmige längsgestreifte, an den Enden nicht ausgebildete eingewachsene und unregelmässig verwachsene Krystalle, stänglige bis körnige Massen. Röthlichschwarz bis kirschroth, fast undurch-

---

[1]) Journ. d. min. Bd. XIII, S. 130. — [2]) Ebendas. — [3]) K. Vet. Acad. Handl. 1828, S. 172. — [4]) Berz. Jahresber. Bd. XX, S. 231. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 13.

sichtig, auf den Spaltungsflächen glasartiger Perlmutterglanz, Strichpulver kirschroth, specif. Gewicht = 3,4, Härte = 6,5. Vor dem Löthrohr leicht mit Aufwallen zu einer schwarzen glänzenden Glaskugel schmelzbar, mit Flüssen Manganreaction zeigend. *K.*

Braunsteinrahm, Braunsteinschaum, s. Wad.

Braunstein, rother, s. Manganspath.

Braunsteinschaum s. Wad.

Braunstein, schwarzer, Schwarzbraunstein, Hausmannit, blättriger Schwarzbraunstein, Schwarzmanganerz, pyramidales Manganerz, *pyramidal Manganese-Ore.* Diese durch ihre Zusammensetzung, als Manganoxydoxydul mit dem Magneteisenerz, als Eisenoxydoxydul übereinstimmende Species ist, obgleich Manganoxydul und Manganoxyd in vielen Verbindungen mit Eisenoxydul und Eisenoxyd isomorph sind, nicht isomorph mit dem tesseralen Magneteisenerz, sondern krystallisirt quadratisch, eine wenig spitze quadratische Pyramide P mit dem Endkantenwinkel = 105° 25′ darstellend, an welcher ausser der stumpferen Pyramide $\frac{1}{3}$P mit dem Endkantenwinkel = 139° 56′ noch die Pyramide P ∞ mit dem Endkantenwinkel = 114° 51′ vorkommt, nach welcher auch nicht selten Zwillinge verwachsen sind. Ziemlich vollkommen spaltbar nach 0P, weniger deutlich nach P und P ∞; ausser in Krystallen auch in krystallinisch körnigen Massen; Bruch uneben. Eisenschwarz, ins Bräunliche, Strich röthlichbraun; unvollkommener Metallglanz, undurchsichtig; Härte = 5,0 bis 5,5; spröde, specif. Gewicht = 4,7 bis 4,8. Vor dem Löthrohr für sich unschmelzbar; in Chlorwasserstoffsäure auflöslich; in concentrirter Schwefelsäure wird das Pulver roth gefärbt. Das unter den Manganerzen seltene Mineral hat sich zu Ilefeld am Harz und zu Oehrenstock unweit Ilmenau am Thüringer Wald gefunden und soll auch zu Leisa bei Battenberg unweit Marburg in Hessen vorkommen. *K.*

Brausepulver, *Pulvis aërophorus*, nennt man ein Gemenge von feingeriebener Weinsteinsäure mit zweifach-kohlensaurem Natron mit oder ohne Zucker, welches beim Eintragen in Wasser mit starkem Aufbrausen Kohlensäure entwickelt und so zur Darstellung eines erfrischenden Getränkes dient. Statt des Natronsalzes nimmt man auch wohl kohlensaure Magnesia, in welchem Fall die Kohlensäureentwickelung langsamer und schwächer ist. Statt der Weinsäure wendet man auch zuweilen krystallisirte Citronsäure an. 2 At. zweifach-kohlensaures Natron (168) erfordern 1 At. Weinsteinsäure (150); auf 100 Thle. des ersteren werden also erfordert 89,3 Thle. Weinsteinsäure; nach Otto geben gleiche Theile das beste Verhältniss [1]). Derselbe hat gefunden, dass ein solches Gemenge schon im trockenen Zustande durch allmälige Entwickelung von Kohlensäure einen Gewichtsverlust erleidet, der um so grösser ausfällt, je besser dasselbe in verschlossenen Gefässen vor Luftzutritt geschützt ist. Auch wenn die Ingredienzien einzeln zuvor bei 50° bis 60° C. getrocknet wurden, findet diese Reaction statt. Hygroskopische Feuchtigkeit des Gemenges kann daher nicht Veranlassung derselben sein, sondern sie muss von dem in beiden Körpern chemisch

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 378.

gebunden enthaltenen Wasser herrühren, welches sich unter Bildung von weinsaurem Natron abscheidet, die Masse feucht macht und so die Veränderung beschleunigt. Kann dasselbe, so wie es frei wird, an der Luft verdunsten, so wird die Reaction gehemmt. Zur Aufbewahrung von Brausepulver ist es daher, nach Otto, räthlich, statt fest verschlossener Gläser nur leicht bedeckte Pappschachteln oder blosse Papierkapseln zu nehmen. Ausserdem aber wird man gut thun, die Gemengtheile zuerst gelinde zu trocknen und das Gemenge an einen trockenen Ort zu legen, damit das bei langsamer Verbindung der Säure mit dem Alkali frei werdende Wasser um so leichter verdunsten könne. Uebrigens kann die allmälige Zersetzung des Brausepulvers auch selbst unter diesen Vorsichtsmaassregeln nie ganz verhütet, sondern nur verlangsamt werden. Statt daher das Bicarbonat und die Säure vorräthig zu mengen, bewahrt man sie auch wohl getrennt, in passenden Mengen abgewogen, und schüttet sie nach einander ins Wasser, erst das schwerer lösliche Bicarbonat, dann die Säure, dabei Zucker nach Belieben hinzufügend. Letzteren vorher den Pulvern zuzumischen, ist nicht rathsam, wenigstens wird eine Mischung derselben mit Weinsäure leicht feucht und verdirbt. *Wp.*

Brayera anthelmintica. Die Blätter dieser aus Abyssinien kommenden Pflanze werden unter dem Namen Kousso schon seit langer Zeit in ihrer Heimath, seit einigen Jahren in Europa als sehr wirksames Mittel gegen den Bandwurm angewendet. Nach Harms [1]) enthält lufttrockener Kousso 6,05 Proc. Asche, darin sind in 100 nach Abzug von Kohle und Sand:

Kohlensäure	13,6;	Schwefelsäure	1,9;	Phosphorsäure	14,4;
Kieselsäure	3,1;	Chlornatrium	7,4;	Thonerde	2,0;
Magnesia	6,4;	Kalk	13,4;	Natron	13,4;
Kali	18,9;	Phosphorsaures Eisenoxyd	5,5;	Manganoxyd	Spuren.

Fe.

Brean, ein krystallisirbarer Bestandtheil des Icicaharzes (s. d. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 11).

Breaöl. Das in dem Arbol-a-Brea-Harz enthaltene ätherische gelblichgrüne Oel, welches auf Wasser schwimmt (s. Bd. II, Abth. 1, S. 191).

Brechbecher. Man hatte früher sogenannte Brechbecher von Antimonmetall, in welchen man Wein über Nacht stehen liess, der Antimonoxyd löste und dann brechenerregend wirkte.

Brechnüsse. So werden theils die Krähenaugen, die Samen von *Strychnos nux vomica* (Bd. IV, S. 590) bezeichnet, theils die Samen der *Jatropha curcas* (Familie der Euphorbiaceen), welche nach Soubeiran fettes Oel, Gummi, viel Zucker und eine eigenthümliche nicht flüchtige scharfe Substanz enthalten. *Fe.*

Brechöl oder Pinhoenöl, ein fettes austrocknendes Oel aus den Samen von *Jatropha multifida.*

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXXVIII, S. 165; Chem. Centralbl. 1856, S. 944.

Brechweinstein[1], Weinsaures Antimonoxyd-Kali, Spiessglanzweinstein, *Tartras stibico-kalicus*, *Stibio-Kali tartaricum*, *Tartarus stibiatus*, *T. antimonialis seu emeticus*. Ein seit älteren Zeiten bekanntes Doppelsalz. Formel: $SbO_3 . KO . C_8H_4O_{10} + HO$ (Dumas) oder $SbO_3 . KO . C_8H_4O_{10} + 2HO$ (Wallquist, Dulk); das bei 100° C. getrocknete Salz ist $SbO_3 . KO . C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_{10} \\ SbK \end{matrix}\right\} O_4$.

Ausser diesem als Arzneimittel in Ruf stehenden Salze werden auch noch andere analog zusammengesetzte Verbindungen uneigentlich „Brechweinstein" genannt, welche einestheils statt der Weinsäure eine andere Säure, z. B. Citronsäure, anderntheils statt des Kali's eine andere Basis, Natron, Ammoniumoxyd, Baryt, Silberoxyd, Bleioxyd u. s. w., oder endlich statt des Antimonoxyds einen verwandten Körper, z. B. arsenige Säure enthalten.

Der officinelle Brechweinstein wurde 1631 von Mynsicht entdeckt. Er bereitete ihn durch mehrtägige Digestion von Antimonsafran mit gereinigtem Weinstein und Feldkümmelwasser. Glauber und Ludovici schrieben später statt des Metallsafrans Spiessglanzblumen vor; Lemery empfahl Spiessglanzleber, Stabel schlug das Spiessglanzglas, Macquer das Algarothpulver vor. Um metallische Verunreinigungen durch die Gefässe zu vermeiden, liess Hermbstädt den Brechweinstein in einem Spiessglanzkessel darstellen. Bucholz machte verschiedene Verbesserungen, besonders zur Abkürzung des Verfahrens. Er zeigte, dass gelber Brechweinstein eisenhaltig, reiner völlig farblos sei. Pfaff und Buchner bemühten sich, ein arsenfreies Präparat zu gewinnen. Wallquist bestimmte zuerst genau die Zusammensetzung des Brechweinsteins und stellte analoge Salze dar. Liebig und Dumas untersuchten das Verhalten desselben beim Erhitzen, namentlich in Bezug auf den dabei stattfindenden Wasserverlust.

Der Brechweinstein bildet sich im Allgemeinen, indem man Antimonoxyd oder antimonoxydhaltige Antimonpräparate, wie Crocus, Spiessglanzasche, Spiessglanzglas, Algarothpulver oder basisch-schwefelsaures Antimonoxyd mit Weinstein und Wasser kocht oder digerirt. Nach Mohr ist die von ihm verbesserte Methode der Londoner Pharmakopöe sehr zweckmässig und vortheilhaft, nur bedarf es dazu eines arsenfreien Schwefelantimons, welches selten, vielleicht niemals im Handel zu haben ist. Darnach werden 12 Unzen feingepulvertes Schwefelantimon mit eben so viel grob zerstossenem Salpeter gemengt und in eine erwärmte Mischung von 12 Unzen Schwefelsäure mit 24 Unzen Wasser eingetragen. Die graue Farbe des Schwefelantimons verändert sich bald und geht bei der nachfolgenden Digestion, die so lange fortgesetzt wird, als sich Stickstoffoxyd

---

[1] Buchner's Repert. Bd. XLIV, S. 246. — Wittstock, Berl. Jahrb. Bd. XXXIX, S. 76. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. XXVI, S. 113. — Dumas u. Liebig, Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 445. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. V, p. 353. — Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 28. — Salmi, l'Institut Nr. 523. — Riegel, Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 231. — Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 470. — Knapp, Annal. d. Pharm. Bd. XXXII, S. 76. — Wallquist, Berzel. Jahresber. Bd. III, S. 100. — Göbel, Brandes' Arch. Bd. III, S. 343. — Dulk, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 39. — Mohr, Comment. z. preussischen Pharmakopöe Bd. VI, S. 334. — L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4te Aufl. Bd. V, S. 407.

entwickelt, in ein schmutziges Weiss über. Man verdünnt darauf mit heissem Wasser und wäscht durch Decantiren aus. Zuletzt wird dem Aussüsswasser etwas kohlensaures Natron zugefügt, so dass die Flüssigkeit anfängt alkalisch zu reagiren, und damit digerirt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Der darauf völlig ausgewaschene Bodensatz wird mit 12 Unzen gereinigtem Weinstein und so viel Wasser gemischt, dass ein dünner Brei entsteht. Diesen digerirt man einige Zeit bei gelinder Wärme und wenn er eine körnige Beschaffenheit angenommen, löst man ihn in einer grossen Menge Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat an einem temperirten Orte krystallisiren. Die zuerst anschiessenden Krystalle sind hinreichend rein, die späteren, etwas gelb gefärbten, müssen umkrystallisirt werden.

Da es schwer fällt, arsenfreies Schwefelantimon zu bekommen, so schreiben die neueren Pharmakopöen, u. A. die preussische, württembergische und hannoversche, zur Bereitung des Brechweinsteins reines Antimonoxyd vor. Letzteres wird nach der preussischen Pharmakopöe folgendermaassen dargestellt: Ein Pfund rohes Schwefelantimon wird in einem gläsernen Kolben mit 4 Pfund roher Salzsäure so lange erwärmt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Die erkaltete Lösung wird filtrirt, im Freien bis auf $1^1/_2$ Pfund abgedampft und hierauf mit 30 Pfund oder mit so viel Brunnenwasser gemischt, dass auf weiteren Zusatz keine Trübung mehr erfolgt. Dann wäscht man den entstandenen Niederschlag mit gemeinem Wasser durch Decantiren aus und digerirt ihn mit 2 Unzen kohlensaurem Natron, in 16 Unzen destillirtem Wasser gelöst, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Der Niederschlag wird dann nochmals gehörig ausgewaschen und getrocknet.

Von diesem Antimonoxyd werden nach der preussischen Pharmakopöe 4 Unzen mit 5 Unzen gereinigtem kalkfreien Weinstein und 4 Pfund destillirtem Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde lang gekocht, dann wird die Flüssigkeit durch Evaporiren auf etwa 3 Pfund gebracht, siedendheiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die von den ausgeschiedenen Krystallen gesonderte Flüssigkeit wird nochmals zur Krystallisation gebracht.

Die württembergische und hannoversche Pharmakopöe geben eine etwas abweichende Vorschrift. Man soll 3 Thle. Antimonoxyd und 4 Thle. gereinigten Weinstein in einer Porcellanschale mit Wasser zum dünnen Brei anrühren und auf freiem Feuer oder im Wasserbade unter häufigem Umrühren und Erneuerung des verdunstenden Wassers so lange digeriren, bis die Masse sich nicht mehr sandig anfühlt oder bis eine Probe derselben sich in 15 Thln. Wasser fast vollständig auflöst. Alsdann bringt man das Ganze in 32 Unzen kochendes destillirtes Wasser und lässt einige Minuten sieden. Die Lösung wird noch heiss in eine Porcellanschale filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die Mutterlauge wird wiederholt eingedampft, so lange sie Krystalle liefert. Sämmtliche Krystalle wäscht man mit destillirtem Wasser und trocknet sie zwischen Fliesspapier. Nachdem sie zu Pulver zerrieben worden, löst man dasselbe durch Schütteln in der funfzehnfachen Menge kalten destillirten Wassers, filtrirt und dampft wiederholt zur Krystallisation ein.

Bei obiger Bereitungsart des Antimonoxyds setzt man voraus, dass das im rohen Schwefelantimon befindliche Schwefelarsen sich nicht

auflöst. Sollte es dennoch als Chlorarsen aufgelöst werden, so würde es sich sammt dem in der rohen Salzsäure sehr häufig enthaltenen, bei dem Abdampfen der Flüssigkeit verflüchtigen. Man kann das Abdampfen auch im Destillationsapparate vornehmen und so lange fortsetzen, bis das Uebergehende sich stark mit Wasser trübt. Dabei bedecken sich die Wände der Vorlage zuweilen mit einem gelben Beschlage von regenerirtem Schwefelarsen, welches dadurch entsteht, dass das noch immer in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoffgas auf das sich verflüchtigende Chlorarsen zersetzend einwirkt.

Wenn das Schwefelantimon, wie gewöhnlich, bleihaltig ist, so scheidet sich beim Erkalten und längeren Stehen der concentrirten Flüssigkeit ein grosser Theil des Bleies als Chlorblei in glänzenden Schuppen aus, aber beim Fällen derselben mit Wasser geht auch eine gewisse Menge Blei mit in den Niederschlag über. Dies lässt sich allerdings durch Auswaschen entfernen, aber wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleies nur schwierig. Dass es vorhanden ist, merkt man an dem schwarzen Niederschlage, welchen das Waschwasser gegen das Ende des Auswaschens mit Schwefelwasserstoffgas giebt.

Das Filtriren der sauren concentrirten Flüssigkeit gelingt am besten, nachdem sie zuvor mit kleinen Portionen Wasser verdünnt ist, die so lange zugesetzt werden, bis eine Trübung zu entstehen anfängt. Ohne die Lösung zu verdünnen reissen gewöhnlich die Filter.

Von der früheren Darstellung des Antimonoxyds durch Digestion des metallischen Antimons mit Salpetersäure ist man zurückgekommen. Bei Anwendung verdünnter Säure ist die Einwirkung zu langsam, bei concentrirter kann man die Bildung höherer Oxydationsstufen, die sich zum Brechweinstein nicht eigenen, kaum vermeiden (vergl. bei Antimonoxyd Bd. II, Abth. 1, S. 81). Ueberdies bleibt immer eine unbestimmte Menge Antimon unoxydirt, so dass man die erforderliche Menge Weinstein nicht genau darnach abmessen kann.

Man hat vorgeschlagen, Schwefelantimon durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zu oxydiren, das Oxyd auszuwaschen, durch Digestion mit kohlensaurem Natron von Schwefelsäure zu befreien und dann nach dem Auswaschen zum Brechweinstein zu verwenden, allein diese Methode ist kostspieliger als die der preussischen Pharmakopöe und liefert kein so gutes Product.

Zuweilen wird auch Algarothpulver zur Bereitung des Brechweinsteins gebraucht. Zwei Theile werden mit 5 Thln. Weinstein und hinreichendem Wasser einige Zeit gekocht. Alsdann lässt man krystallisiren. Die ältesten Vorschriften bedienen sich des sogenannten Spiessglanzglases, welches aber vor seiner Anwendung des compacten Zustandes halber fein gepulvert werden muss. Sein Gehalt an Eisen, welches mit Weinstein ein dem Brechweinstein analoges Salz giebt, macht das Spiessglanzglas wenig empfehlenswerth.

Die Spiessglanzasche enthält wenig Antimonoxyd, statt dessen mehr antimonige Säure, giebt daher wenig und schlechte Ausbeute.

Die frühere Vorschrift der schwedischen Pharmakopöe, wonach *Crocus antimonii* mit Weinstein gekocht und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft werden sollte, liefert ein unreines, unbrauchbares Salz.

Wenn der anzuwendende Weinstein nicht mit Salzsäure von weinsaurem Kalke befreit worden ist, so bedecken sich die Krystalle des

Brechweinsteins oft mit einer Schicht feiner, federartiger Krystalle von weinsaurem Kalk. Dies ist eine sehr unangenehme Verunreinigung, welche das Auflösen in bedeutenden Mengen Wassers, ein langweiliges Abdampfen und Umkrystallisiren nöthig macht.

Mohr hält das Kochen des Weinsteins mit dem Antimonoxyd für unnöthig und nachtheilig. In der That geht die Bildung des Brechweinsteins auch ohne das recht gut von statten, wenn nur gelinde digerirt wird.

Bei Anwendung von reinem Antimonoxyd und reinem Weinstein soll die Lauge nach Phillips bis auf den letzten Tropfen krystallisiren, nach Knapp hingegen bleibt eine Mutterlauge, die beim Abdampfen zu einer gummiartigen, zerfliesslichen Masse eintrocknet. Letztere betrachtet er als einen Brechweinstein mit mehr Weinsäure, als der gewöhnliche, der auch direct durch Kochen von Brechweinstein mit Weinsäure gewonnen und unter günstigen Umständen krystallisirt erhalten werden kann (s. d. Art. Brechweinstein, saurer, S. 382). Gmelin vermuthet, dass Knapp bei der Darstellung dieses Salzes ein nicht völlig von Schwefelsäure befreites Antimonoxyd angewendet habe. Nimmt man nämlich zu der Bereitung von Brechweinstein basisch-schwefelsaures oder salpetersaures Antimonoxyd oder Algarothpulver, so werden die Mineralsäuren durch die Einwirkung des Weinsteins abgeschieden. Diese reagiren alsdann wieder auf einen Theil Weinstein und machen daraus Weinsäure frei. Nach Liebig erklärt sich indess die saure Reaction der Mutterlauge und die Bildung des sauren Brechweinsteins dadurch, dass beim Kochen des Antimonoxyds mit Weinstein ein Theil des ersteren ungelöst bleibt und sich mit einer gewissen Menge Kali aus dem letzteren verbindet, wobei natürlich Weinsäure frei wird.

Unter Umständen, die nicht genau bekannt sind, enthält die Brechweinstein-Mutterlauge bisweilen noch ein anderes Salz, welches leicht in sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst (s. d. Art. Brechweinstein, mit Weinstein, S. 383).

Der gewöhnliche Brechweinstein schiesst in scharf ausgebildeten, farblosen, anfangs vollkommen durchsichtigen Krystallen an, welche an der Luft durch oberflächliches Verwittern bald porcellanartig opak werden, ohne jedoch dabei zu zerfallen. Die Form der Krystalle ist eine Combination der rectangulären Säule mit einem Octaëder, dessen Flächen über die der ersteren sehr überwiegend sind. Nach Bernhardi ist die Grundform ein rhombisches Octaëder. Weniger genau betrachtet, sehen die Brechweinsteinkrystalle wie Tetraëder aus. Er schmeckt anfangs süsslich, dann widrig metallisch und hinterlässt eine ziemlich anhaltende unangenehm kratzende Empfindung im Schlunde. Nach Brandes löst er sich bei 8°,75 C. in 18,994 Thln., bei 21°,25 C. in 12,658 Thln., bei 31°,25 C. in 8,256 Thln., bei 37°,5 C. in 7,092 Thln., bei 60° C. in 5,600 Thln., bei 62°,5 C. in 4,830 Thln., bei 75° C. in 3,210 Thln., bei 87°,5 C. in 3,020 Thln., bei 100° C. in 2,780 Thln. Wasser. Eine kochendheisse Lösung giebt demnach, bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet, nahezu sechs Siebentel ihres anfänglichen Gehalts an Brechweinstein in Krystallen ab. Die wässerige Lösung reagirt sauer, sie wird durch Alkohol vollständig ausgefällt. Ein kleiner Zusatz von Alkohol conservirt die verdünnte wässerige Lösung, die sonst leicht verdirbt und trübe wird. Eigenthümlich ist das Verhalten des Brechweinsteins in

höherer Temperatur. Er wird nämlich bei 100° C. unter Beibehaltung der Form undurchsichtig weiss und verliert 2,1 Proc. = 1 At. Wasser. Der Rückstand, $SbO_3 . KO . C_8 H_4 O_{10}$, in einem Glasrohr unter beständigem Umdrehen über einer schwachen Weingeistflamme weiter erhitzt, kann 300° C. vertragen, ohne sich zu bräunen oder zu zersetzen. Dabei gehen wiederum 2 Aeq. Wasser fort. Dasselbe findet auch schon bei 200° bis 220° C. statt, nur nicht so rasch. Die beiden letzten Aequivalente sind aus den Bestandtheilen der wasserfreien Weinsäure gebildet. Während daher die Weinsäure in den anderen bis jetzt bekannten trockenen weinsauren Salzen $= C_8 H_4 O_{10}$, entspricht sie hier der Formel $C_8 H_2 O_8$. Beim Zusammenbringen des getrockneten Brechweinsteins mit Wasser wird dieses alsbald wieder aufgenommen und nach 24 Stunden ist der gewöhnliche Brechweinstein regenerirt (s. d. Art. Weinsäure).

Auf Platinblech geglüht, verknistern die Brechweinsteinkrystalle, verbrennen unter Bildung eines Rauchs von Antimonoxyd und hinterlassen Kohle mit eingemengten Antimonkörnern. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen hinterbleibt eine sehr pyrophorische Masse, welche Antimon-Kalium enthält und daher mit Säuren Antimonwasserstoffgas entwickelt.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure schlagen aus der wässerigen Lösung des Brechweinsteins keinen Weinstein nieder, sondern basisch-schwefelsaures, -salpetersaures und -salzsaures Antimonoxyd. Diese Niederschläge sind im Ueberschuss von Salzsäure und in Weinsäure wieder löslich, nach Einigen auch in Schwefelsäure. Nach Dulk soll der durch Mineralsäuren bewirkte Niederschlag basisch-weinsaures Antimonoxyd mit etwas Mineralsäure sein. Die Fällung erfolgt nur allmälig. Wenn in der Kälte kein Niederschlag mehr entsteht, so trübt sich das Filtrat wieder beim Erhitzen. Vollständig wird aber auch dann das Antimonoxyd nicht gefällt. Mit Schwefelsäure erhält man zuletzt eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen in undeutlichen Krystallen ein leicht lösliches Salz aus saurem-schwefelsauren Kali und saurem-weinsauren Antimonoxyd-Kali giebt. Bei Anwendung von Salpetersäure enthält die Flüssigkeit, neben wenig unzersetztem Brechweinstein, Weinstein, der beim Erwärmen mit der Säure in Salpeter und freie Weinsäure verwandelt wird. Weinsäure schlägt aus der Brechweinsteinlösung Weinstein nieder, Oxalsäure giebt einen schwachen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag, Essigsäure soll nach längerer Zeit Weinstein präcipitiren. Aetzende und kohlensaure Alkalien zersetzen den Brechweinstein und schlagen Antimonoxyd nieder. Die Fällung erfolgt mehr oder minder rasch und vollständig, sie wird durch Erwärmen befördert. Der durch Aetzkali entstandene Niederschlag ist im Uebermaass vollkommen löslich. Ein Ueberschuss von Aetzammoniak schlägt das Antimonoxyd bis auf 1 Proc. nieder. Durch diese fast ganz vollständige Präcipitation erledigt sich der Zweifel, ob dasselbe im Brechweinstein wirklich als Basis fungire. Kohlensaures Ammoniak reagirt auf Brechweinsteinlösung nicht, Kalkwasser giebt selbst mit verdünnten Lösungen alsbald einen Niederschlag von weinsaurem Kalk und weinsaurem Antimonoxyd. Brunnenwasser, welches kohlensauren Kalk oder Magnesia in Kohlensäure gelöst enthält, erzeugt in der Kälte nach mehreren Stunden, beim Kochen sofort einen Niederschlag von Antimonoxyd, gemengt mit den kohlensauren Erden. Ge-

kochtes Brunnenwasser zeigt diese Wirkung nicht. Dies ist von Aerzten zu beachten, wenn sie Brechweinstein, in Brunnenwasser gelöst, verordnen. Eine Auflösung von 6 Thln. Brechweinstein in 176 Thln. Wasser löst 2,75 Thle. Jod ohne Färbung und Niederschlag auf. Die Auflösung enthält Jodwasserstoff, unzersetzten Brechweinstein und weinsaures Antimonsäure-Kali. Nimmt man statt 176 Thle. Wasser 378 Thle., so können 4,12 Thle. Jod aufgelöst werden und das Antimonoxyd geht ganz und gar in Antimonsäure über. Aus einer heissen Lösung von 100 Thln. Brechweinstein in 100 Thln. Wasser fällen 34 Thle. Jod eine Verbindung von Antimonoxyd mit Jodantimon in goldgelben Flittern; mit 50 Thln. Jod ist der Niederschlag orangegelb, durch noch mehr Jod löst er sich mit brauner Farbe wieder auf. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark sauer. Weingeist erzeugt darin einen käsigen Niederschlag, der mit Wasser eine saure Lösung giebt; der Weingeist enthält Jodkalium. Jene goldgelben Flitter entstehen auch, wenn man zu einer gesättigten Lösung von Brechweinstein in Weinsäure so lange weingeistige Jodlösung hinzusetzt, bis die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, oder wenn man 2 Thle. Brechweinstein mit 1 Thl. Jod und wenig kaltem Wasser zusammenreibt und die Mischung bis zur Auflösung des Jods erhitzt. Hierbei entsteht zuweilen eine braunrothe Verbindung (Jodantimon?). Die von den Flittern abfiltrirte braune, saure Flüssigkeit giebt beim Abdampfen einen schwarzen Rückstand, aus welchem Wasser wiederum goldgelbe Flitter abscheidet. Aus der wässerigen Lösung schlägt Weingeist ein jodfreies weisses, kali- und antimonhaltendes Salz nieder, wahrscheinlich Brechweinstein.

Schwefelwasserstoffwasser färbt die verdünnte Lösung des Brechweinsteins braunroth, Schwefelwasserstoffgas und mit stärkeren Säuren versetztes Schwefelwasserstoffwasser fällen ein Gemenge von Weinstein und orangerothem Schwefelantimonhydrat. Eine mit 4608 Thln. Wasser bereitete Lösung von Brechweinstein wird durch Schwefelwasserstoff in der Kälte blass orangegelb gefärbt, beim Kochen entsteht ein brauner Niederschlag. Ebenso befördert Gefrieren oder ein Zusatz von Mineralsäure oder Weinstein die Fällung durch Schwefelwasserstoff; der Brechweinstein wird gänzlich in orangerothes Schwefelantimonhydrat und in Weinstein zerlegt. Aus einer wässerigen Quecksilberchloridlösung wird durch Brechweinstein in der Kälte ungefähr $^1/_5$ des Quecksilbers als Chlorür gefällt, dem etwas weinsaures Quecksilberoxydul beigemengt ist, beim Kochen wird das Quecksilberchlorid fast vollständig zersetzt. Das Antimonoxyd des Brechweinsteins oxydirt sich dabei höher. Galläpfelaufguss fällt die concentrirte Brechweinsteinlösung in dicken gelblichweissen Flocken, bei Verdünnung mit 576 Wasser erfolgt nur auf Zusatz von Salpetersäure Fällung. Metallisches Eisen und Zink schlagen aus Brechweinsteinlösung das Antimon vollständig nieder, nicht so andere schwere Metalle.

Weinsaures Antimonoxyd-Natron wird in gleicher Weise wie das Kalisalz erhalten.

Wird Brechweinsteinlösung mit Baryt-, Blei-, Kalk-, Strontian- oder Silbersalz gefällt, so entstehen weisse Niederschläge, die statt Kali, Baryt, Blei u. s. w. enthalten. Mit salpetersaurem Uranoxyd entsteht in Brechweinsteinlösung ein gallertartiger gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird (s. Weinsaure Salze).

Wenn der Brechweinstein sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig in 15 Thln. Wasser auflöst, so enthält er Weinstein oder weinsauren Kalk. Die Verunreinigung mit jenem giebt sich auch durch ein sofort mit Schwefelwasserstoffwasser entstehendes orangerothes Präcipitat zu erkennen, welches bei reinem Salze erst nach einiger Zeit entsteht. Bei einem Gehalt an weinsaurem Kalk wird die Lösung durch oxalsaures Ammoniak getrübt. Eisen- und Kupfergehalt entdeckt man durch Blutlaugensalz in verdünnter mit Essigsäure oder Weinsäure schwach angesäuerter Lösung. Ist der Brechweinstein aus basisch-schwefelsaurem Antimonoxyd oder Algarothpulver dargestellt, so kann er Schwefelsäure und Chlor enthalten, die durch Chlorbarium und salpetersaures Silber entdeckt werden.

Pfaff und Andere sind der Meinung, dass der krystallisirte Brechweinstein stets arsenfrei sei. Buchner glaubt, dass er so erhalten werde, wenn man bei seiner Bereitung einen Ueberschuss von Antimonoxyd anwende. Andere sind der Sache nicht so gewiss. Duflos schlägt deshalb vor, die Krystalle zu zerreiben und in einem Trichter einigemal mit kaltem Wasser zu waschen. Wegen der grösseren Löslichkeit der Verbindung aus arseniger Säure und Weinstein würde diese durch das Waschen entfernt werden. Obwohl man nun nicht sagen kann, dass ein geringer Arsengehalt den Brechweinstein zum medicinischen Gebrauche untauglich mache, da man im Laufe der Zeit hierüber gewiss bestimmte Erfahrungen gemacht haben würde, so ist es doch immer nöthig, sich von der Reinheit des Präparats zu überzeugen. Nach Wittstein geschieht dies folgendermaassen: Ein Loth Brechweinstein wird zerrieben, getrocknet, mit einem gleichen Gewicht Salpeter gemischt und in einen glühenden Tiegel eingetragen. Nach einer Viertelstunde lässt man denselben erkalten und kocht ihn mit Wasser aus. Die trübe Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure übersättigt und beinahe bis zur Trockne gebracht. Den Rückstand weicht man wieder in Wasser auf, filtrirt und leitet in das Filtrat nur so viel Schwefelwasserstoffgas, dass dasselbe nach einigem Schütteln der Flüssigkeit eben durch den Geruch erkennbar ist. Den dadurch etwa entstehenden orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon filtrirt man ab und erhitzt das Filtrat, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Nach dem Erkalten wird schweflige Säure zugetröpfelt, bis die Flüssigkeit darnach riecht. Man erhitzt nun wieder, bis der Geruch verschwindet und leitet in die erkaltete Flüssigkeit zum zweitenmale Schwefelwasserstoffgas. Der etwa nach 24 Stunden entstehende gelbe Niederschlag von Schwefelarsen wird gewaschen, in Aetzammoniak gelöst, indem man das im Trichter liegende Filter damit tränkt, und die ammoniakalische Flüssigkeit auf einem Uhrglase verdunstet. Den gelben Rückstand mengt man mit dem Sechsfachen von getrocknetem neutralen oxalsauren Kali und glüht das Gemenge in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Spirituslampe. Es wird grau und giebt einen glänzenden Metallspiegel im obern Theile der Röhre. Zugleich verbreitet sich der eigenthümliche Knoblauchgeruch des Arsens.

Bei dieser Methode hat man zu beachten, dass sich beim Verpuffen des Gemenges von Brechweinstein und Salpeter zuweilen ein Arsengeruch verbreitet, dass folglich etwas davon verloren geht. Ferner kann das beim ersten Einleiten des Schwefelwasserstoffgases niederfallende Schwefelantimon Schwefelarsen enthalten. Es ist daher

zweckmässig, diesen Niederschlag ebenfalls für sich der Reduction mit oxalsaurem Kali zu unterwerfen. Es versteht sich übrigens von selbst, dass man das gefällte Schwefelarsen auch nach den anderen früher ausführlich angegebenen Methoden prüfen kann (s. Bd. II, Abth. 1, S. 219).

Eine viel kürzere Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen hat Wittstock angegeben. Man erhitzt denselben in einem eisernen Löffel, den man mit einem Blechstückchen bedeckt, über der Spirituslampe; die Krystalle verknistern zunächst und zerfallen zu einem Pulver, wobei sich allmälig der Geruch verkohlender weinsaurer Salze verbreitet. Man nimmt nun den Deckel ab und erhitzt etwas stärker. Ist Arsen vorhanden, so tritt jetzt der Knoblauchgeruch desselben deutlich hervor, besonders wenn man die fortglimmende pyrophorische Masse anhaucht.

Auf diese Weise kann man zwar Arsen entdecken, wo die andern Methoden im Stich lassen; doch darf nicht unerwähnt bleiben, dass Otto, als er Cylinder, aus Cölestin mit Kohlenpulver und Stärkekleister geformt, glühte, einen deutlichen Arsengeruch wahrnahm. In diesem Falle weiss man nicht, wo das Arsen hergekommen sein könnte, wenn nicht das Kohlenpulver Arsen enthielt. Dadurch wird die obige Probe unsicher.

Der Brechweinstein ist ein unentbehrliches Arzneimittel, welches innerlich in kleinen Dosen zu $^1/_4$ bis $^1/_2$ Gran genommen Uebelkeit, zu 1 bis 4 Gran Erbrechen, bei Thieren, namentlich Pferden, Schweiss, mitunter auch Durchfall bewirkt. In grösseren Gaben wird seine Wirkung gefährlich, eine halbe Unze veranlasst sichern Tod. Als Gegengift verordnet man Chinarindendecoct. In der Färberei wird der Brechweinstein als Beizmittel angewendet.

Anhang.

Brechweinstein, saurer: $SbO_3 . KO . C_8H_4O_{10} + C_8H_4O_{10} + 2HO$ oder $SbO_3 . KO . 2C_8H_4O_{10} + 2HO$.

Dieses Salz bildet sich nach Knapp[1]) durch Abdampfen und langsames Abkühlen einer Lösung von gewöhnlichem Brechweinstein in kochender Weinsäure, wobei es anschiesst. Auch findet es sich unter Umständen in der sauer reagirenden Mutterlauge des gewöhnlichen Brechweinsteins (s. oben S. 378). Diese trocknet zu einer gummiartigen, bräunlichen Masse aus, die etwa $^1/_7$ der erhaltenen Brechweinsteinkrystalle ausmacht und nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist.

Der saure Brechweinstein bildet wasserhelle, schiefe rhombische Säulen, welche an der Luft verwittern, bei 100° C. 9,22 Proc. Wasser verlieren und porcellanartig werden. Bei stärkerer Hitze schmelzen sie zu einer durchsichtigen Masse. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes schlägt Weingeist gewöhnlichen Brechweinstein nieder, während reine Weinsäure gelöst bleibt. Aus der mit Salzsäure versetzten Lösung wird durch Eisen das Antimon vollständig niedergeschlagen. Durch Kochen mit Antimonoxyd geht der saure Brechweinstein in gewöhnlichen über. Dieser krystallisirt aus und hinterlässt eine Mutterlauge, die, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, dasselbe Salz ohne weiteren Rückstand liefert. Dies ist wichtig für die Benutzung der Brechweinsteinmutterlauge.

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XXXII, S. 76.

Brechweinstein mit Weinstein, $SbO_3.KO.C_8H_4O_{10} + 3KO.3C_8H_4O_{10} + 3HO$, bildet sich beim Lösen von 1 At. Brechweinstein und 3 At. Weinstein in kochendem Wasser. Dies Salz findet sich unter Verhältnissen, die nicht genau bekannt sind, in der Mutterlauge des gewöhnlichen Brechweinsteins, woraus es in sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst. Man erhält dasselbe ferner aus dem sauren Brechweinstein, wenn man dessen Lösung bis zur Consistenz von holländischem Syrup, d. h. weiter als bis zur Krystallisation des sauren Salzes, abdampft und dann behufs rascher Abkühlung in ein anderes Gefäss schüttet. Die anfangs zähe, durchsichtige, terpentinähnliche Masse wird beim Umrühren blendend weiss und undurchsichtig durch Abscheidung eines Niederschlags, der sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht durch Schlämmen mit Wasser von der anhängenden, gummiartigen Masse trennen, und durch Umkrystallisiren in kleinen glänzenden Blättchen gewinnen lässt. Noch andere Bereitungsarten sind folgende: Man löst 1 At. neutrales weinsaures Kali, 1 At. Weinstein und 1 At. sauren Brechweinstein in Wasser und lässt krystallisiren. Oder man theilt die Lösung des sauren Brechweinsteins in zwei gleiche Theile, schlägt aus der einen Hälfte das Antimonoxyd durch kohlensaures Kali nieder und fügt sie dann der anderen hinzu.

Dieses Salz bildet perlglänzende Blättchen, die beim Erwärmen selbst im Vacuum kein Wasser verlieren, sich in Wasser schwer auflösen und aus der Lösung durch Weingeist gefällt werden. Versetzt man dieselbe so lange mit kohlensaurem Kali, als Aufbrausen erfolgt und dampft ab, so bekommt man dem Wawellit ähnlich gruppirte Nadeln einer Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist und durch Zusatz von Weinsäure wieder in das vorige Salz übergeht, also wahrscheinlich eine Verbindung von Brechweinstein mit neutralem weinsauren Kali. *Wp.*

Breïdin, Breïn, } krystallisirbare, aus dem Arbol-a-Brea-Harz von Baup dargestellte Harze (s. Bd. II, S. 191).

Breislakit wurde von Brocchi ein eigenthümliches Mineral genannt, welches in Laven von Capo di Bove bei Rom und von Resina bei Neapel vorkommt, sehr zarte haarförmige Kryställchen darstellend, welche büschlig oder zu wolleähnlichen Aggregaten verwachsen sind, gelblich, röthlich bis kastanienbraun gefärbt, durchscheinend und fast metallisch glänzend sind. E. J. Chapman [1]) fand, dass die Gestalten der gewöhnlich nicht bestimmbaren Kryställchen augitischen Krystallen gleichen, dass das Mineral vor dem Löthrohre leicht zu einer braunen magnetischen Perle schmilzt, keine Spur von Kupfer zeigt, wie man aus der Farbe schliessen könnte, dagegen mit Borax und Phosphorsalz auf Eisen reagirt und in dem letzteren Kieselsäure ausgeschieden erkennen lässt. Mit Soda zeigte sich Reaction auf Mangan und es scheint dieses Mineral demnach dem Jeffersonit verwandt zu sein. *K.*

Breithauptit, Antimonnickel; Zusammensetzung: Ni_2Sb; hexagonal krystallisirend, jedoch selten in deutlichen Krystallen, meist hexagonalen Tafeln, gewöhnlich derb und eingesprengt, dendritisch,

[1]) Philos. Mag. Bd. XXXVII, S. 444.

mit unebenem bis muschligem Bruche, licht kupferroth gefärbt, metallisch glänzend, undurchsichtig, mit rothbraunem Strichpulver, Härte = 5,0, spröde, specif. Gewicht = 7,5 bis 7,6. Vor dem Löthrohre auf Kohle schwer schmelzbar, durch das verdampfende Antimon einen weissen Beschlag von Antimonoxyd gebend, in Königswasser löslich. Sehr selten, wie zu Andreasberg am Harz, in der Chatamgrube in Connecticut. *K.*

Bremer Blau s. Bergblau, auch 1ste Aufl. Bd. IV, S. 495.

Bremer Grün s. Grün, Bremer, 1ste Aufl. Bd. III, S. 701; auch Bd. IV, S. 495.

Brennbar heissen gewöhnlich die Körper, welche sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung verbinden können; weiter wird der Begriff „brennbar“ allgemein auch auf die Körper ausgedehnt, welche sich überhaupt mit Sauerstoff direct oder indirect vereinigen können; und endlich bezeichnet man so auch die Fähigkeit sich mit dem Sauerstoff ähnlichen Körpern wie Chlor u. s. w. zu verbinden (s. Verbrennung).

Brennbare Luft, inflammable Luft hiess früher der Wasserstoff.

Brennbarkeit besitzen die brennbaren Körper.

Brennerei heisst zunächst die Branntweinbrennerei (s. u. A. Spiritusfabrikation).

Brennmaterialien, Brennstoffe, Heizmaterialien, Heizmittel, nennen wir diejenigen Stoffe, durch deren Verbrennung wir uns die für die Zwecke der Haushaltung oder der Gewerbe nöthige Wärme verschaffen. Die verschiedensten Körper entwickeln bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff, d. i. bei der Verbrennung, Wärme; im technischen Sinne können wir aber nur solche Substanzen als Brennmaterial bezeichnen, welche in genügender Menge vorhanden und nicht zu theuer sind, bei deren Verbindung mit Sauerstoff sich hinreichend Wärme erzeugt und deren Verbrennungsproducte in der Menge, in welcher sie sich bilden, nicht lästig oder für die Gesundheit schädlich wirken. Diesen Bedingungen entsprechen nun zunächst die organischen Verbindungen und deren Zersetzungsproducte. Im ausgedehnteren Maassstabe benutzen wir nur das Holz, den durch Zersetzung von Pflanzensubstanz entstandenen und noch fortwährend sich bildenden Torf, sowie die fossilen Zersetzungsproducte vorweltlicher Pflanzen, die Braunkohle, Steinkohle und den Anthracit; an diese reihen sich die durch Erhitzen aus den genannten Brennstoffen erhaltenen Kohlen von Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle, letztere als Coak oder Kohk bezeichnet. Von untergeordneter Bedeutung sind andere Brennmaterialien, die wir nur im Kleinen anwenden, wie Weingeist, Holzgeist, Lösungen von Terpentinöl und anderen Oelen in diesen Flüssigkeiten, sowie die ätherischen und fetten Oele für sich, Kohlenwasserstoffe, fest oder flüssig, die mehr oder weniger rein natürlich vorkommen, wie das Erdöl, Bitumen oder damit inprägnirte Mineralsubstanzen, die bituminösen Mergel, Schiefer u. dgl.; Leuchtgas und aus dem Erdinnern strömende brennbare natürliche Gase,

wovon das heilige Feuer von Baku auf der Halbinsel von Abscheron ein Beispiel bietet, ebenso die ewigen Feuer des Schagdagh unweit Kinalughi im Caucasus, dann zu Pietramala in den Apenninen, zu Klein-Saros in Siebenbürgen u. s. w. sich finden. Weiter können nicht die nur an einzelnen Orten gebräuchlichen Heizmaterialien, wie gebrauchte Gerberlohe, getrocknete Moose, Seepflanzen, Mist von Thieren (Kameelmist in Aegypten), besonders in Betracht kommen.

Alle genannten Brennstoffe kommen darin überein, dass sie bei der Verbrennung als Hauptproducte Kohlensäure und Wasser liefern. Da die Kohlensäure, in grösserer Menge eingeathmet, erstickend wirkt, so muss dafür gesorgt werden, dass sie sich in bewohnten Räumen nicht in zu grosser Menge ansammeln kann, was bei den Heizungen, da hierbei meistens Abzugskamine angebracht sind, weniger zu befürchten ist, als bei den Beleuchtungsmethoden.

Zusammensetzung der Brennstoffe. Betrachten wir zuerst die einzelnen der gebräuchlichen Brennmaterialien, jedoch nur in übersichtlicher Weise, indem wir wegen der genaueren Ausführung auf die betreffenden einzelnen Artikel (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Kohle) verweisen müssen.

Das Holz darf wohl als das am frühesten in Anwendung gekommene Brennmaterial bezeichnet werden, da es sich überall der Benutzung darbietet. Wir verwenden im Grösseren das Holz verschiedener ausdauernder Pflanzen, der Tannen und Fichten, Ellern, Birken, Buchen, seltener der Eiche, unter Umständen auch wohl andere Holzarten. Die näheren Bestandtheile der verschiedenen Holzarten, ihr Gehalt an Wasser und Aschenbestandtheilen, sowie die Elementarzusammensetzung des organischen Theils derselben sind unter Holz und unter Pflanzenzellstoff (1. Aufl. Bd. III, S. 870 und Bd. VI, S. 168) ausführlich besprochen. Nach dem dort Angeführten enthält das gewöhnliche Brennholz frisch im Mittel 30 bis 40 Proc., lufttrocken etwa 20 Proc. Wasser; es enthält 1 bis 3 Proc. Aschenbestandtheile, und zwar ist das jüngere Holz reicher daran als das ältere. Das bei 100 °C. getrocknete Brennholz enthält nach Abzug der Asche im Mittel etwa 49,2 Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff und 44,7 Sauerstoff und Stickstoff, letzteres nur einige Tausendstel betragend; im Ganzen enthalten die weichen und die Nadelhölzer ein wenig mehr Wasserstoff und Kohlenstoff als das Holz der Buche und Eiche.

Der Torf, das Product der Zersetzung von verschiedenen Pflanzen, theils Moosen, theils Wasserpflanzen oder Heidearten, zeigt eine sehr wechselnde Zusammensetzung sowohl in Bezug auf Wasser und Asche, als auf die brennbaren Bestandtheile. Lufttrockener Torf enthält etwa 20 bis 25 Proc. Wasser; guter Torf hinterlässt beim Verbrennen oft weniger als 1 Proc. Asche; der Gehalt steigt aber zuweilen auf 30 bis 40 Proc. Die Elementarzusammensetzung verschiedener Torfe ist sehr wechselnd nach dem Grade der Zersetzung, welche die Pflanzenfaser erlitt, was von der Beschaffenheit der Pflanzen, den Umständen, unter welchen die Vermoderung statthatte, dem Alter der Schichten u. s. w. abhängt. Guter, in der Zersetzung vorgeschrittener Torf enthält im Mittel nach Abzug von Wasser und Asche etwa 60 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff, 32 Sauerstoff und 1 bis 2 Stickstoff.

Weniger zersetzter Torf mit weniger vollständig zersetzter Pflanzenfaser enthält dagegen etwa 53 Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff, 1 bis 2 Proc. Stickstoff und etwa 39 bis 40 Proc. Sauerstoff.

Das jüngste Glied der fossilen Brennstoffe ist die der Tertiärformation angehörende Braunkohle. Hier zeigen sich in Bezug auf Gehalt an Wasser und Asche so grosse Differenzen wie beim Torf; frische Braunkohle enthält gegen 50 Proc., an der Luft abgetrocknet etwa 30 Proc. Wasser. Der Aschengehalt einer guten Braunkohle beträgt 1 bis 2 Proc., häufig 10 bis 20 Proc., in schlechter Kohle steigt er selbst auf 50 Proc. und darüber. Die organischen Elemente der Braunkohle betragen nach Abzug von Wasser und Asche bei älterer Kohle in 100 etwa 67,5 Kohlenstoff, 5,8 Wasserstoff; bei jüngerer Kohle etwa 57 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff, das Uebrige ist Sauerstoff und ein wenig Stickstoff. Die Braunkohle enthält zuweilen etwas Schwefeleisen, daher sich unter den Verbrennungsproducten dann auch schweflige Säure findet.

Die Schwarz- oder Steinkohle, der Secundärformation, namentlich der sogenannten Steinkohlenformation angehörend, ist ein sehr kohlenstoffreiches Zersetzungsproduct von meistens riesigen Pflanzen, die einer früheren Erdperiode angehörten. Der Wassergehalt der Kohlen ist gering, er beträgt einige, im Mittel etwa 3 Proc. Der Aschengehalt bei guten Kohlen ist 1 bis 2, selten über 5 Proc., er steigt zuweilen aber bis zu 10 Proc.; unreine Schiefer haltende Kohlen enthalten auch über 20 und 30 Proc. Die elementare Zusammensetzung der Steinkohle ist sehr verschieden; nach Abzug von Wasser und Asche lässt sich der Gehalt an Kohlenstoff zu 75 bis gegen 90 Proc., an Wasserstoff zu 4 bis 5 Proc., an Stickstoff zu 1 bis 2 Proc. annehmen, das Uebrige ist Sauerstoff.

Der Anthracit, die Kohle des Uebergangsgebirges, gehört einer noch früheren Periode der Erdbildung an als die Steinkohle, sie enthält 1 bis gegen 7 Proc. Asche, und nach Abzug der Asche und etwas Feuchtigkeit in den brennbaren Stoffen 92 bis 94 Proc. Kohlenstoff, 2 bis 4 Proc. Wasserstoff, 1 bis 2 Proc. Stickstoff und 2 bis 4 Proc. Sauerstoff.

Der Zusammensetzung nach sind die einzelnen der genannten Brennmaterialien von einander verschieden durch die quantitative Zusammensetzung, indem das Holz am wenigsten Kohlenstoff und am meisten Sauerstoff enthält, der Anthracit dagegen am reichsten an Kohlenstoff und am ärmsten an Sauerstoff ist, und vom Holz zum Anthracit in der angeführten Reihenfolge eine allmälige Zunahme des Kohlenstoffs und Abnahme des Sauerstoffs stattfindet. Die Erscheinungen lassen uns hier keinen Zweifel, dass die fossilen Brennstoffe aus holzartigen Pflanzen durch allmälige Zersetzung entstanden sind, in gleicher Weise wie der Torf sich noch heutigen Tages bildet.

Die Bildung der genannten Brennstoffe durch Vermoderung erfolgt natürlich nicht durch Austreten von reinem Sauerstoff, sondern es entstehen hier durch den langsam aber stetig fortschreitenden Zersetzungsprocess Kohlensäure, Wasser, leichtes Kohlenwasserstoffgas (Grubengas), zuweilen Kohlenoxyd, oft mögen auch flüssige Producte wie Erdöl u. dgl. auftreten. Durch Abscheidung der an Sauerstoff reichen zuerst genannten Verbindungen muss natürlich die zurückbleibende Substanz ärmer an Sauerstoff und relativ reicher an Kohlenstoff werden. Die Resultate der geognostischen Forschungen zeigen hier übereinstimmend mit der chemischen Untersuchung, dass die Zersetzung um so weiter fortgeschritten, je älter die Kohle ist, daher der Gehalt an Kohlenstoff steigt mit dem geognostischen Alter der Formation, welcher die Kohle angehört. Stellen wir den Gehalt der genannten Brennstoffe an brennbaren Elementen und Sauerstoff nach Abzug ihres Gehaltes

an Wasser und Asche zum übersichtlichen Vergleich zusammen (freilich nach ziemlich willkürlicher Auswahl), so zeigt sich der Unterschied in der Zusammensetzung deutlich.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff
Holz	49,2	6,1	44,7
Torf von Schopfloch (Württemberg) mit vielen unzersetzten Pflanzentheilen	52,3	6,3	41,4
Aelterer Torf von Oiten bei Bremen	59,4	6,0	34,6
Lignit von Cöln	66,4	5,2	28,4
Glanzkohle von Ringkuhl bei Cassel	73,9	5,4	20,7
Steinkohle von Saarbrück	82,5	5,1	12,4
Steinkohle von Newcastle	88,5	5,0	6,5
Anthracit von Nord-Amerika	94,2	2,5	3,3
Anthracit von Isère	96,8	1,5	1,7

Kohlen; verkohlte Brennstoffe. An diese natürlichen Brennstoffe schliessen sich die aus dem Holz und der Steinkohle, seltener aus Torf und Braunkohle, durch trockene Destillation erhaltenen Kohlen an, das sind die kohligen Rückstände, welche bleiben, wenn die genannten Brennmaterialien bei Abschluss der Luft von aussen erhitzt werden (Verkohlung in Oefen, Retorten u. s. w.), oder wenn sie bei ganz beschränktem Luftzutritt erhitzt werden, so dass ein kleiner Theil derselben verbrennt, dadurch aber der übrige Theil die zur Zersetzung nöthige Temperatur erhält (Verkohlung in Meilern).

Die Holzkohle zeigt die Structur des Holzes; je nachdem sie durch rasches oder durch langsames Erhitzen erhalten ward, ist sie fester oder leichter zerreiblich. Noch leichter als diese zerbricht die Kohle von gewöhnlichem Torf, während sie, aus gepresstem Torf dargestellt, dichter ist. Die holzartige Braunkohle giebt eine der Holzkohle ähnliche Kohle; aus der dichten Braunkohle dargestellt, gleicht sie den Kohks von manchen Steinkohlen, ist aber meistens sehr zerbrechlich.

Die Steinkohlen geben beim Verkohlen (Verkohken) theils pulverige Kohle oder theils dicht zusammengesinterte Kohk, wonach sie als Sandkohle oder Sinterkohle bezeichnet werden; die besseren Steinkohlen (Backkohlen) liefern blasige, ziemlich voluminöse Kohks; nur letztere finden in der Regel als Heizmaterial Anwendung.

Die Kohlen der verschiedenen Brennmaterialien enthalten alle feuerbeständigen Theile der Stoffe, aus denen sie dargestellt wurden, sind daher reicher an Asche als diese; sie enthalten von brennbaren Elementen vorzugsweise Kohlenstoff, aber auch ohne Ausnahme Wasserstoff und Sauerstoff, nebst geringen Mengen Stickstoff, von letzteren Elementen um so weniger, bei je höherer Temperatur sie dargestellt waren. Sie enthalten immer Feuchtigkeit, die sie schon aus der Luft anziehen, etwa 6 bis 10 Proc. Nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung verschiedener Kohlen. 100 Kohle enthalten nach Abzug von Feuchtigkeit und Asche:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u Stickstoff
Holzkohle bei 300° C. dargestellt (Rothkohle)	73,5	4,4	22,1
Holzkohle bei 1250° C. dargestellt	89,2	1,6	9,2
Buchenholzkohle (gewöhnl. Meilerkohle)	95,7	2,7	1,6

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff
Harte Holzkohle von Holzessigfabrikation in Cylindern	93,1	3,1	3,8
Leichte Holzkohle v. Holzgasgfabrikation	96,6	2,5	0,6
Torfkohle, schwach erhitzt	76,2	4,8	19,0
Torfkohle, stärker erhitzt	84,2	4,5	11,3
Saarkohks	94,5	2,1	3,4

Der Aschengehalt der Holzkohlen beträgt etwa 1,0 bis über 3 Proc.; nachdem sie längere Zeit an der Luft gelegen haben, enthalten sie 6 bis 10 Proc. Wasser. Die Kohlen von Torf, Braunkohlen und Steinkohlen zeigen sich nach dem Rohmaterial und der Art der Verkohlung verschieden reich an Asche, die lufttrockenen Kohks enthalten nur etwa 3 bis 5 Proc. Wasser; die Torfkohle schliesst sich in Bezug auf Wassergehalt darin der Holzkohle an. Das Ausführlichere ist unter Kohle, Torf und Steinkohle angegeben.

Verbrennung, Wärmeentwickelung, Gasgeneratoren. Die Brennmaterialien haben die Fähigkeit, sich bei hinreichender Temperaturerhöhung zu entzünden, und einmal entzündet unter günstigen Umständen ohne weitere Erhitzung von aussen, und unter Licht- und Wärmeentwickelung fortzubrennen, theils unter Glühen, theils wenigstens im Anfang mit Flamme.

Wenn wir Holz entzünden, so wird es durch das Erhitzen zersetzt und es entwickeln sich an der erhitzten Stelle brennbare Gase und Dämpfe, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Theerdämpfe u. s. w., die bei Luftzutritt hinreichend erhitzt mit leuchtender Flamme verbrennen. Durch die hierbei freiwerdende Wärme wird unter günstigen Umständen ein anderer Theil des Holzes zersetzt; so lange sich hierbei noch brennbare gasförmige Körper bilden, zeigt sich die Erscheinung des Brennens mit Flamme; sobald aber aller Wasserstoff und Sauerstoff des Holzes nebst einem grösseren oder kleineren Theil des Kohlenstoffs in Form von Gasen oder Dämpfen fortgegangen ist, so bleibt nur oder fast nur Kohlenstoff zurück, der nun ohne Flamme unter Glühen verbrennt. Ob das Holz hier beim Verbrennen nach dem Aufhören der Flamme mehr oder weniger glühende Kohle zurücklässt, hängt von mancherlei Umständen ab, theils von seinen Bestandtheilen, hauptsächlich von seiner Structur, dem Grad der Trockenheit und Vertheilung und der Schnelligkeit des Verbrennens. Leichtes Holz enthält meistens etwas mehr Wasserstoff, es ist vermöge seiner Structur ein schlechterer Wärmeleiter und enthält auch mehr Luft als hartes Holz; es giebt daher eine länger dauernde Flamme und hinterlässt wenig oder keine Kohle, besonders wenn wir durch Spalten oder Hobeln dasselbe zuerst möglichst fein vertheilen und dann bei raschem und reichlichem Luftzutritt entzünden.

Wenn wir dagegen hartes dichtes Holz anwenden, und zwar in grossen Stücken und nicht ganz trocken, und zugleich einen nicht sehr lebhaften Luftzug geben, so wird das Holz angezündet nur langsam fortbrennen, zuerst mit Flamme; nachdem diese in einiger Zeit aufhört, wird dann aber noch verhältnissmässig viel Kohle zurückbleiben.

Torf verhält sich in Bezug auf die Erscheinungen beim Verbrennen ähnlich wie Holz, nur enthält alter Torf mehr Kohlenstoff als Holz, und da wir überdies den Torf in grösseren Stücken anwenden, so wird

er immer Kohle hinterlassen, dichter Torf aber wieder mehr als leichter lockerer Torf; jener hinterlässt eine dichte, langsam verbrennende Kohle, und solcher Torf ist daher vorzüglich geeignet, eine anhaltende und gleichmässige Hitze zu entwickeln.

Braunkohlen verbrennen mit leuchtender Flamme wie Holz; nach dem Aufhören der Flamme bleibt Kohle zurück, in grösserer Menge und Dichtigkeit bei der dichten Braunkohle als bei der holzartigen.

Steinkohlen geben eine starke kohlenstoffreiche und daher bei hinreichendem Luftzutritt hell leuchtende, bei zu geringem Luftzutritt oder zu starker Abkühlung leicht russende Flamme, die nach einiger Zeit aufhört und dann glühende Kohle zurücklässt. Anthracit giebt eine viel kürzer andauernde Flamme und verhältnissmässig viel glühende Kohle.

Die Kohlen von Holz, Torf und die Kohks von Braun- und Steinkohlen, wenn sie nicht zu viel Wasserstoff und Sauerstoff noch enthalten, verbrennen beim Erhitzen unter Glühen ohne alle Flamme.

Alle Brennstoffe hinterlassen nach dem Verbrennen die feuerbeständigen Theile als Asche.

Bei der Verbrennung entwickelt sich nun die Hitze dort, wo die Verbrennung stattfindet. Eine Flamme ist nun ein brennendes Gas, dessen Verbrennung auf seiner ganzen Oberfläche erfolgt, während bei der glühenden Kohle die ganze Wärmeproduction nur an der Kohle selbst stattfindet, also in einem kleineren Raum.

Das Heizen durch Körper, welche vorzugsweise mit Flamme brennen, ist also eine eigentliche Gasheizung. Wenn wir daher einen grossen Raum rasch und gleichmässig erhitzen wollen, so werden wir mit Flamme brennendes Brennmaterial wählen, namentlich trockenes leichtes Holz oder Steinkohlen u. dgl.; wir werden durch starken Luftzug eine rasche Erhitzung und dadurch die Bildung von viel brennbarem Gas bewirken, welches mit überschüssiger Luft in den Glühraum geführt, durch Verbrennen hier diesen rasch und gleichmässig erhitzt; so verfahren wir beim Heizen unserer Brotbacköfen, der Glasschmelzöfen, der Porcellanöfen, der Flammöfen für Soda u. s. w.; die hauptsächlichste Wärmeentwickelung findet hier nicht an der Stelle, wo das Brennmaterial liegt, statt, sondern dort, wo die Flamme verbrennt; der Heizraum ist bei den Flammöfen getrennt von dem Raum, wo das Brennmaterial ist, also von dem Feuerraum, und wir haben daher eine eigentliche Gasheizung. Bei unseren gewöhnlichen Heizungen liegen die beiden Räume, der Feuerraum und der Heizraum, neben einander oder dient derselbe Raum für beide, und die Erzeugung der brennbaren Gase und ihre Verbrennung geht hier in ähnlicher Weise neben einander vor, wie in unseren Kerzen und Lampen die Erzeugung und Verbrennung von Leuchtgas. Bei den sogenannten Gasgeneratoren hat man, analog wie bei der sogenannten Gasbeleuchtung, beide Operationen, die Erzeugung des Gases und die Verbrennung ganz von einander getrennt; man benutzt hier namentlich solches Brennmaterial, das für sich nicht wohl verwendbar ist: Sägespäne oder Sägemehl, Abfälle von Holz, von Torf, Braun- oder Steinkohlen u. dergl., die man in einem Schachtofen durch Einblasen von einer passenden Menge Luft rasch verbrennt, so zwar, dass sich Kohlenoxyd hauptsächlich bildet; die erhaltenen brennbaren Gase werden dann heiss in den Glühraum geleitet und hier durch Zuführen von Luft, die am besten zuerst auch erhitzt ist, vollständig zu Kohlensäure verbrannt; man hat solche Gasheizungen zum Schmelzen von Metallen, Glas u. dergl. an-

gewendet. Es ist natürlich, dass man, statt solche brennbare Gase in besonderen Generatoren erst zu erzeugen, auch die brennbaren Gase benutzen kann, welche bei verschiedenen technischen Processen, so namentlich bei der Production von Roheisen, aus dem Hohofen unbenutzt abziehen, da diese Gase (s. Eisen, Hohofenprocess), hauptsächlich aus Kohlenoxyd, mit etwas Kohlenwasserstoff und Wasserstoff gemengt, bestehen. Die Benutzung dieser Hohofengase findet auch an vielen Orten zu verschiedenen Zwecken statt, nachdem Faber du Faur in Wasseralfingen schon 1836 durch Versuche im Grossen gezeigt hatte, dass die beim Verbrennen der Hohofengase erzeugte Wärme hinreichend sei, selbst Roheisen zu schmelzen und zu entkohlen und Stabeisen zu schweissen.

In den Hohöfen, wo Kohlenoxyd unverbrannt entweicht, geht also, abgesehen von der freien Wärme, diejenige Wärme verloren, welche dieses Gas bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure entwickelt; bei den Gasgeneratoren bleibt diejenige Wärme unbenutzt, welche bei dem Uebergange von Kohle zu Kohlenoxyd frei wird; dieser letztere Verlust ist aber geringer als der erstere (s. unten S. 395); die Anwendung der Gasgeneratoren bietet überdies den Vortheil, dass eine zweckmässigere Ausnutzung der Hitze leichter möglich ist, und dass man leichter die Zuleitung von Luft (Sauerstoff) zu den Brenngasen reguliren kann, um die Flamme beliebig oxydirend (bei Ueberschuss von Luft) oder reducirend (bei Mangel an Luft) wirken zu lassen.

Während die flammenden Brennmaterialien zur Erzeugung von Wärme auf einer grösseren Fläche dienen, benutzen wir die glühenden Kohlen von Holz u. s. w., um die Hitze im Feuerraum selbst zu concentriren, so beim Glühen von Metallen, Tiegeln u. s. w., die hier mit dem festen Brennstoff dann unmittelbar in Berührung kommen; die Flamme, die sich bei Benutzung von Holz u. s. w. bilden würde, ginge hier nutzlos verloren, weil sie entfernt von dem zu erhitzenden Körper verbrennt.

Wärmeerzeugung der verschiedenen Brennstoffe. Die Gesammtwärme, welche ein Körper bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt, ist immer dieselbe; wir drücken diese Wärmemenge aus durch die Anzahl von Grammen (Pfund) Wasser, welche durch 1 Gramm (Pfund) des Brennstoffs erwärmt wird, und nennen eine Wärmeeinheit diejenige Menge Wärme, welche die Gewichtseinheit Wasser um 1° C. erwärmt. Diese Wärmemenge wird gemessen durch das Calorimeter (s. d. Art.).

Die Versuche Rumford's mit verschiedenen Holzarten gaben ihm als Wärmequantum beim Verbrennen derselben im lufttrockenen und im getrockneten Zustande nachstehende Resultate:

1 Theil	giebt Wärmeeinheiten
Lindenholz, lufttrocken	3470
„ leichtgedörrt	3883
„ starkgedörrt	4013
Buchenholz, lufttrocken	3380
„ starkgedörrt	3647
Eichenholz in dünnen Spänen	2627
„ „ dickeren „	2475
„ gut lufttrocken	2921
Fichtenholz, trockenes Tischlerholz	3032
„ in Hobelstreifen, lufttrocken	3400
„ „ „ getrocknet	3738

Aus diesen Versuchen, wie aus denen von Laplace und Lavoisier, Despretz u. A., schloss Welter, dass 1 Gewichtstheil Sauerstoff immer die gleiche Menge Wärme erzeugt, ob es sich mit Wasserstoff, mit Kohlenstoff oder mit Kohlen- und Wasserstoffverbindungen verbinde; nach den Versuchen von Rumford und Despretz giebt nämlich 1 Gewichtstheil Sauerstoff beim Verbrennen

von Kohlenstoff .	2931	Wärmeeinheiten
„ Wasserstoff .	2955	„
„ trockenem Holz	3093	„

Den Schluss von Welter als richtig angenommen, muss sich also aus der Elementaranalyse eines Brennstoffs, indem sich daraus die zur vollständigen Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge ergiebt, auch die mögliche Wärmeproduction berechnen lassen, indem diese der zum Verbrennen erforderlichen Sauerstoffmenge proportional ist. Berthier schlug danach ein einfaches Verfahren vor, um für praktische Zwecke zu bestimmen, wie viel Sauerstoff ein Körper zur vollständigen Verbrennung brauche; er mischt nämlich den zu untersuchenden Körper mit überschüssigem Bleioxyd, bringt das Gemenge in einen Tiegel, giebt darauf eine Schicht reines Bleioxyd, und erhitzt den gut bedeckten Tiegel zum Rothglühen. Indem der Kohlenstoff und Wasserstoff des Brennstoffes durch den Sauerstoff des Metalloxyds verbrennt, bildet sich metallisches Blei, welches zusammenschmilzt, sich am Boden des Tiegels sammelt und daher leicht gewogen werden kann. Da 1 Aeq. Blei (103,6 Gram.) mit 1 Aeq. Sauerstoff (8 Gram.) verbunden war, so berechnet sich leicht aus demGewicht des Bleikönigs die verbrauchte Sauerstoffmenge. Um nun danach oder direct aus dem Bleiquantum den calorimetrischen Werth eines Brennstoffs zu bestinmmen, ist zu berücksichtigen, dass 1 Grm. Kohlenstoff 2,666 Grm. Sauerstoff zur Verbrennung erfordert, also $34,5 \left(=\frac{207,2}{6}\right)$ Blei reducirt. Nimmt man nun an, dass 1 Grm. Kohlenstoff 7815 (Despretz) Wärmeeinheiten (7714 nach Grassi und 8080 nach Favre und Silbermann) liefert, so entspricht je 1 Grm. reducirtes Blei $\frac{7815}{34,5} = 226,5$ oder $\frac{7714}{34,5} = 223,6$ oder $\frac{8080}{34,5} = 234,2$ Wärmeeinheiten. Die auf 1 Grm. Brennstoff gefundene Menge Blei in Grammen, mit den eben angeführten Quotienten multiplicirt, giebt also an, wie viel Gramm Wasser durch 1 Gramm des untersuchten Brennmaterials bei vollständiger Verbrennung desselben um 1^0 C. erwärmt werden.

Die von Favre und Silbermann gefundene Zahl (8080) wird jetzt allgemein als die richtige angenommen, wonach der Factor 234,2 anzuwenden wäre.

Nach den Versuchen (s. oben) von Rumford und Despretz giebt 1 Gewichtstheil Sauerstoff beim Verbrennen von Kohlenstoff, Wasserstoff oder Holz im Mittel nahe genug 3000 Wärmeeinheiten, so dass wir diese Zahl annehmen dürfen oder in Bezug auf Blei den dieser Zahl nah entsprechenden Quotienten 232. Wird nun nach der Elementaranalyse der zum Verbrennen von 1 Grm. Brennmaterial nöthige Sauerstoff berechnet und diese Zahl mit 3000 multiplicirt, so erhalten wir das Wärmequantum in Einheiten, welches 1 Grm. Brennstoff bei seiner vollständigen Verbrennung erzeugen kann. Oder wir multipli-

ciren die mit Hülfe von 1 Grm. Brennstoff reducirte Bleimenge in Grammen ausgedrückt mit 232.

Aus vielfältigen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass die Resultate der Elementaranalyse mit den nach der Berthier'schen Methode erhaltenen nicht ganz übereinstimmen; man erhält immer etwas weniger metallisches Blei, als nach der Elementaranalyse hätte erhalten werden sollen, und zwar deshalb, weil beim Erhitzen des Gemenges von Bleioxyd mit dem Brennstoff ein kleiner Theil des letzteren sich vergast, und ohne vollständig verbrannt zu sein entweicht, ehe die Masse hinreichend erhitzt ist, um das Blei zu reduciren; beim raschen Erhitzen ist dieser Fehler kleiner als bei zu langsamem Erhitzen, wo er bedeutend werden kann. Nach der gewöhnlichen Annahme fällt das Resultat der Berthier'schen Bestimmung der Heizkraft etwa um $^1/_9$ kleiner aus, als es nach der Elementaranalyse sich berechnet; Stölzel fand es der andern Methode gegenüber nur $^1/_{25}$ kleiner; nach seinen Versuchen kann der Fehler oft sogar auf die entgegengesetzte Seite fallen, wenn nämlich die Aschenbestandtheile auch Sauerstoff aufnehmen, also Blei reduciren, was der Fall ist, wenn sie Schwefelkies oder unterschwefligsaure Salze enthalten.

Wir geben in dem Folgenden eine Zusammenstellung über die Wärmeproduction verschiedener Brennstoffe, wie sich nach der reducirten Bleimenge (1 Blei = 232 Wärmeeinheiten, s. oben) oder nach der Elementaranalyse derselben (woraus sich der zur vollständigen Verbrennung nöthige Sauerstoff ergiebt) berechnet (s. die Tabelle S. 393 u. 394).

Die relative Werthbestimmung der Heizmaterialien aus der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge beruht nun, wie angegeben, auf der Annahme von Welter, dass die beim Verbrennen der Brennstoffe freiwerdende Wärme proportional ist der Menge an verbrauchtem Sauerstoff; diese Annahme hat sich bei neueren Untersuchungen verschiedener Physiker unzweifelhaft als nicht richtig erwiesen. Wie nachstehende Zahlen darthun, giebt nach neueren Versuchen 1 Gewichtstheil Sauerstoff verschiedene Wärmemengen, wenn es sich mit Kohlenstoff oder mit Wasserstoff, und wieder wenn es sich mit verschiedenen organischen Verbindungen vereinigt.

1 Gewichtstheil Sauerstoff giebt bei der Verbindung

mit Wasserstoff	4308	W.-E.
„ Holzkohle (zu CO_2 verbrennend)	3030	„
„ „ (zu CO verbrennend)	1855	„
„ dichter Kohle aus Gasretorten	3016	„
„ Kohlenoxyd (zu CO_2 verbrennend)	4205	„
„ Sumpfgas (C_2H_4)	3266	„
„ mit Oel bildendem Gas (C_4H_4)	3458	„

Beim Verbrennen von Fetten, Terpentinöl, den Aetherarten liegen die für je 1 Gewichtstheil Sauerstoff frei werdenden Wärmeeinheiten meistens zwischen 3200 und 3400, und selbst isomere Substanzen geben verschiedene Mengen Wärme; bei den Elementen kommen grössere Differenzen vor, so wurden bei gelbem Phosphor 4613, bei Zink 5302, bei Zinn 4230, bei Kupfer dagegen 2393 W.-E. erhalten.

Hiernach lässt sich aus der Zusammensetzung die Wärmemenge

Ein Gewichtstheil	Gewöhnlich lufttrockenes		Mit 9 Proc. Wasser		Bei 100°C. getrocknet	
	giebt Blei nach Berthier	W. E.	giebt Blei	W. E.	consumirt Sauerstoff in Gewichtsthln.	W. E.
1. Holz.						
Eichenholz	12,5	2,900	14,0	3,248	1,353	4,059
Ahornholz	13,1	3,039	14,1	3,271	1,356	4,068
Buchenholz	13,7	3,178	14,0	3,248	1,346	4,038
Birkenholz	14,0	3,248	14,1	3,271	1,356	4,068
Tannenholz	14,5	3,364	13,8	3,201	1,408	4,224
Fichtenholz	13,7	3,178	13,9	3,225	1,392	4,176
Hainbuchenholz	12,5	2,900	—	—	—	—
Erlenholz	13,7	3,178	—	—	—	—
Kiefernholz	—	—	13,3	3,085	1,393	4,179
2. Torf von						
Ham, Dep. de la Somme	12,3	2,853	—	—	—	—
Vassy (Marne)	13,0	3,016	—	—	—	—
Framont (Vogesen)	15,4	3,572	—	—	—	—
Allen, Irland	25,0	5,800	—	—	—	—
„ gepresst	13,7	3,178	—	—	—	—
Erzgebirge von 24 Sorten der beste	18,8	4,361	—	—	—	—
„ geringste	11,9	2,760	—	—	—	—
Königsbronn, Württemberg	14,3	3,317	—	—	—	—
Schopfloch, unterste Schicht bei 100° C. getrocknet	—	—	—	—	1,577	4,731
Sindelfingen, bei 100° C. getrocknet	—	—	—	—	1,405	4,215
Backtorf von Bremen, bei 100° C. getrocknet	—	—	—	—	1,623	4,869
Backtorf von Oiten bei Bremen, bei 100° C. getrocknet	—	—	—	—	1,695	5,085
3. Braunkohle von						
Gardanne, Bouches du Rhone	22,0	5,104	—	—	—	—
St. Lon, Basses Pyrénées	20,3	4,709	—	—	—	—
Alpheus, Griechenland	16,3	3,781	—	—	—	—
Dux, Frankreich	—	—	—	—	2,102	6,306
Meissner b. Cassel, stänglige Braunk.	—	—	—	—	2,050	6,150
Ringkuhl, Pechkohle „	—	—	—	—	1,285	3,855
„ Lignit „	—	—	—	—	1,491	4,473
Helmstedt, Braunschweig „	—	—	—	—	2,014	6,042
Schöningen „	—	—	—	—	1,871	5,613
Laubach bei Giessen, Lignit „	—	—	—	—	1,647	4,941
Conception-Bay, erdige „	—	—	—	—	2,176	6,528
Schönfeld bei Aussig „	—	—	—	—	1,827	5,481
Westerwald, erdige „	—	—	—	—	2,122	6,366
„ Grube Alexandria, heller Lignit	—	—	—	—	2,190	6,570
Westerwald, Grube Adolph, dunkler Lignit	—	—	—	—	1,673	5,031
Westerwald, Blätterkohle	—	—	—	—	2,017	6,051
4. Steinkohle.						
a. Sandkohlen von						
Zinsweyer bei Offenburg	22,2	5,150	—	—	—	—
Rolduc bei Aachen	31,0	7,192	—	—	—	—
Durham	31,6	7,371	—	—	—	—

Ein Gewichtstheil	Gewöhnlich lufttrockenes		Mit 9 Proc. Wasser		Bei 100° C. getrocknet	
	giebt Blei nach Berthier	W. E.	giebt Blei	W. E.	consumirt Sauerstoff in Gewichtsthln.	W. E.
b. Sinterkohlen von						
Derbyshire, Cherrykohle . . .	27,2	6,310	—	—	—	—
Glasgow, Cannelkohle	24,9	5,777	—	—	—	—
Salin im Jura	21,0	4,872	—	—	—	—
c. Backkohlen von						
Rive de Gier	—	—	—	—	2,560	7,680
Mons	—	—	—	—	2,611	7,833
Epinac	—	—	—	—	2,597	7,791
Newcastle, Cakingkohle . . .	—	—	—	—	2,667	8,001
,, Cherrykohle . . .	—	—	—	—	2,559	7,677
Glasgow Splintkohle	—	—	—	—	2,505	7,515
Wales (Durchschnitt von 36 Proben)	—	—	—	—	2,577	7,731
Newcastle ,, ,, 18 ,,	—	—	—	—	2,556	7,668
Lancashire ,, ,, 28 ,,	—	—	—	—	2,406	7,218
Derbyshire ,, ,, 7 ,,	—	—	—	—	2,414	7,242
Schottland ,, ,, 8 ,,	—	—	—	—	2,444	7,332
der Ruhr	—	—	—	—	2,604	7,812
der Saar, Heinitzgrube . . .	—	—	—	—	2,428	7,284
Eschweiler, Centrum-Grube . .	—	—	—	—	2,688	8,064
Oberschlesien, Leopold-Grube .	—	—	—	—	2,297	6,891
5. Anthracit von						
Lamure bei Grenoble	31,6	7,331	—	—	—	—
Laval, la Chaumière	33,0	7,656	—	—	—	—
,, la Baconière	26,6	6,171	—	—	—	—
Pensylvanien	—	—	—	—	2,567	7,701
Mayenne	—	—	—	—	2,717	8,151
Swansea	—	—	—	—	2,623	7,969
6. Kohlen.						
a. Holzkohlen von						
Pappeln	30,6	7,139	—	—	—	—
Tannen	32,3	7,494	—	—	—	—
Buchen	33,6	7,795	—	—	—	—
Fichten	33,5	7,792	—	—	—	—
12 verschiedenen Hölzern im Durchschnitt	33,4	7,749	—	—	—	—
hartem Holz	—	—	—	—	2,460	7,386
leichtem Holz	—	—	—	—	2,507	7,521
b. Torfkohlen von						
Ham	18,4	4,269	—	—	—	—
Framont	26,0	6,032	—	—	—	—
Aulendorf, Württemberg, schwach verkohlt	—	—	—	—	—	—
Aulendorf, Württemberg, stärker verkohlt	—	—	—	—	—	—
c. Steinkohlenkohks von						
St. Etienne	28,5	6,612	—	—	1,785	5,355
Rive de Dier	26,0	6,032	—	—	2,113	6,339
der Saar	—	—	—	—	2,337	7,011
Gaskohks in Paris	22,2	5,150	—	—	—	—

keineswegs berechnen, und es bleibt nur übrig die Wärmeentwickelung jedes einzelnen Brennstoffs calorimetrisch zu bestimmen. Doch dürften die Resultate, welche man aus der Elementaranalyse oder aus dem bei dem Berthier'schen Verfahren abgeschiedenen Bleikönig in angegebener Weise berechnet, für die Praxis hinreichend genaue relative Anhaltspunkte geben, wenn es sich nur darum handelt, gleichartige Brennstoffe unter sich zu vergleichen, wie z. B. verschiedene Sorten von Torf oder von Braunkohlen u. s. w.; weniger genau und zuverlässig mag allerdings der Vergleich von verhältnissmässig wasserstoffreicheren Brennstoffen, wie Steinkohle u. s. w., mit solchen, die nur sehr geringe Mengen Wasserstoff enthalten, wie Holzkohle, Kohks u. s. w., ausfallen.

Nehmen wir, statt von gleichen Gewichten Sauerstoff auszugehen, diejenige Wärmemenge, welche gleiche Gewichtsmengen der einzelnen Körper geben, so finden wir:

1 Grm.	Wasserstoff giebt	34462	W.-E.
1 „	Kohlenstoff (Holzkohle) bei Verbrennung zu CO_2	8080	„
1 „	Dichte Kohle aus Gasretorten	8047	„
1 „	Natürlicher Graphit	7797	„
1 „	Hohofengraphit	7762	„
1 „	Diamant	7770	„
1 „	Kohlenstoff (Holzkohle) bei Verbrennung zu Kohlenoxyd	2473	„
1 „	Kohlenoxydgas (zu CO_2 verbrennend)	2403	„
1 „	Sumpfgas	13063	„
1 „	ölbildendes Gas	11858	„
1 „	Terpentinöl	10852	„
1 „	Aether	9028	„
1 „	Holzgeist	5307	„
1 „	Alkohol	7184	„

Nach Karmarsch's Angaben kann man im Mittel für die verschiedenen Brennmaterialien bei vollständiger Verbrennung annehmen, dass

1 Gewichtstheil	Holz giebt etwa	3000	W. E.
1 „	Torf von	2500 bis 3800	„
1 „	heller leichter Torf im Mittel	2900	„
1 „	brauner und schwarzer Torf im Mittel	3300	„
1 „	Braunkohle	3500 bis 4000	„
1 „	Steinkohle	6000	„
1 „	Holzkohle	7000	„
1 „	Kohks	6000	„

Wie in dieser Zusammenstellung angegeben, verhält sich also die Wärme, welche 1 Gewichtstheil Holzkohle beim Verbrennen zu Kohlensäure oder zu Kohlenoxyd giebt, wie 8080 : 2473 oder nahe wie 10 : 3 (nach Grassi wie 7 : 3). Ein Gramm Kohlenstoff giebt nun 2,33 Grm. Kohlenoxyd, und diese geben beim Verbrennen zu Kohlensäure, nach oben, $(2403 . 2,33) = 5607$ W.-E. Beim Verbrennen von Kohle zu Kohlenoxyd wird also nur etwa $^3/_{10}$ der Totalwärme erzeugt; beim Verbrennen des hierbei entstandenen Kohlenoxyds werden dann die übrigen $^7/_{10}$ Wärmeeinheiten frei. Diese Zahlen zeigen, dass es vortheilhafter ist, die bei der Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure frei werdende Wärme zu benutzen, als die bei der Oxydation von Kohle zu Kohlenoxyd sich entwickelnde, in welchem Umstand zum Theil die vortheilhafte Anwendung der Gasgeneratoren liegt (s. oben S. 388).

Temperatur. Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit eines Brennmaterials kommt nun die Wärme in Betracht, welche es bei seiner Verbrennung entwickelt; die Gesammtwärme, welche bei der vollständigen Verbrennung eines bestimmten Körpers frei wird, muss eine constante Grösse sein; dagegen wechselt bei demselben Körper die Temperatur, welche durch seine Verbrennung erhalten wird, d. i. die Intensität der Wärme; diese hängt ab von dem Wärmequantum, welches sich in bestimmter Zeit und in einem bestimmten Raum erzeugt; je mehr Wärme in einer gegebenen Zeit frei wird, das heisst also, je mehr Brennstoff in dieser Zeit verbrennt, desto höher wird die Temperatur sein; ebenso wird die Wärmeintensität, d. i. die Temperatur, steigen, wenn die Verbrennung im Raum concentrirt wird. Hierauf beruht die Anwendung der Gebläse und des Löthrohrs und die Erscheinung, dass die Temperatur eine höhere wird bei Anwendung von reinem Sauerstoff statt Luft. Werden brennbare Gase unter stärkerem als atmosphärischem Druck verbrannt, also in gleichem Raum eine grössere Quantität, so steigt wiederum die Temperatur, und zwar nach Steinheil[1]) direct proportional dem zunehmenden Druck, so dass bei doppeltem Druck die Temperatur die doppelte, bei 10fachem Druck die 10fache ist u. s. w.

Die Wärme, welche sich beim Verbrennen der Brennstoffe entwickelt, theilt sich den zu erhitzenden Körpern theils direct durch Leitung, theils durch Strahlung mit (s. Wärme); nach Péclet beträgt die strahlende Wärme des brennenden Holzes $^1/_4$, der Holzkohlen $^1/_3$ und bei Steinkohlen etwa $^1/_2$, bei Kohks $^3/_5$, bei Torf und Torfkohlen etwa $^5/_{12}$ der erzeugten Gesammtwärme. Je nach der Natur des zu erhitzenden Körpers werden wir daher mit Flammen brennende oder nur glühende Brennstoffe nehmen. Haben wir grosse Oberflächen zu erhitzen, so wenden wir meistens flammende Brennstoffe, Holz, Steinkohlen, an, wollen wir kleinere Gegenstände erhitzen, so benutzen wir glühende Kohlen. Die Temperatur, welche der zu erhitzende Körper erhält, hängt hier natürlich von der Temperatur des verbrennenden Heizmaterials ab, aber auch davon, dass der zu erhitzende Körper Zeit hat, diese Temperatur anzunehmen.

Bei der praktischen Verwendung der Brennstoffe kommt nun in Betracht, dass die Brennstoffe nicht allein brennbare Bestandtheile enthalten, sondern auch andere Substanzen, die keine Wärme erzeugen, aber von der erzeugten Wärme aufnehmen, daher das Wärmequantum verringern; das sind namentlich Wasser und Aschenbestandtheile. Das in den Brennstoffen als solches enthaltene Wasser verdampft natürlich, und bindet dadurch bemerkbare Wärme; die Aschenbestandtheile, die nichts Wesentliches zur Wärmeerzeugung beitrugen, bleiben heiss oder glühend zurück; hierdurch wird ein Theil der erzeugten Wärme dem zu erhitzenden Körper entzogen. Weitere Wärmeverluste finden dadurch statt, dass die Verbrennung selten eine vollständige ist, es bildet sich statt Kohlensäure oft Kohlenoxyd, und ein Theil des Kohlenstoffs scheidet sich nicht selten in bedeutender Menge selbst feinvertheilt als Russ ab; dann nimmt auch der Stickstoff der Luft Wärme auf, zu deren Bildung er nichts beitrug, und überdies tritt häufig überschüssige Luft zu dem Brennmaterial hinzu, die Wärme aufnimmt und fortführt. Diese letz-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 349.

tere so wie überhaupt die Gase, der Stickstoff der entsauerstofften Luft, die Kohlensäure und das Kohlenoxyd und der beim Verbrennen gebildete oder durch Verdampfung entstandene Wasserdampf gehen endlich stark erwärmt in das Kamin, und es geht dadurch also Wärme verloren, um so mehr, je heisser die Gase in das Kamin treten. Danach ist es begreiflich, dass die in der Praxis benutzte Wärme immer nur ein Theil ist von derjenigen, welche beim Verbrennen wirklich erzeugt ward oder hätte erzeugt werden sollen, dass der theoretische Heizwerth immer bedeutender sein muss, als die in der Praxis nutzbare Heizkraft, so dass demnach die theoretisch berechnete Wärmeproduction der Brennmaterialien für die Praxis jedenfalls nur relativen, aber auch nur bedingungsweise Werth haben kann, indem für die meisten Zwecke es nicht gleichgültig ist, welche Art Brennstoff genommen wird, indem weiter aber auch eine gegebene Heizeinrichtung nur für einzelne Brennmaterialien zweckmässig construirt sein kann, während sie für andere Brennstoffe, die mehr oder weniger Luft brauchen, unzweckmässig sein muss. Eine gute Heizeinrichtung muss der Art sein, dass der Luftzutritt stark genug ist, das Heizmaterial vollständig zu verbrennen, aber nicht zu stark, um überschüssige Luft herbeizuführen; dass weiter die heissen Gase, ehe sie in das Kamin treten, Zeit und Gelegenheit hatten, ihre freie Wärme möglichst vollständig an die zu erhitzenden Gegenstände abzugeben und daher mit möglichst niederer Temperatur entweichen. Man begreift, wie leicht dies Verhältniss zwischen Brennstoff und Luft sich ändert, indem z. B. es anders wird beim Oeffnen der Feuerthür, wo mehr kalte Luft einströmt, beim Aufschütten von Brennmaterial, wobei eine momentane Abkühlung erfolgt, dann sich aber auch plötzlich viel brennbare Gase entwickeln; dann ist der Luftzutritt ein verschiedener nach der äusseren Temperatur, indem kalte Luft natürlich, weil dichter, bei gleichem Volumen sauerstoffreicher ist als wärmere Luft. Eine möglichst vollständige Wärmebenutzung ist nun wesentlich abhängig von einer vollständigen Verbrennung; unzweifelhaft ist es, dass man diesen Zweck nur erreichen kann, wenn das Brennmaterial nur sehr allmälig und in dem Maasse, als es verzehrt wird, auch ersetzt wird; je gleichmässiger daher der Ersatz beim Schüren, desto regelmässiger die Wärmeentwickelung und desto eher eine vollständige Verbrennung. Diese Schwierigkeiten zeigen sich besonders bei den kohlenstoffreichen Brennstoffen und grossen Feuerungen, sie sind daher besonders bei den Steinkohlen fühlbar, und man hat hier, schon wegen des belästigenden Rauches durch die fortgerissenen unverbrannten Kohlentheilchen, verschiedene Einrichtungen zur Erreichung einer gleichmässigen vollständigen Verbrennung getroffen, theils hat man mechanische Vorrichtungen angebracht, durch welche die zerkleinerte Steinkohle ununterbrochen aber allmälig auf das stark brennende Feuer kommt; oder man hat Einrichtungen angebracht, dass eine neue Menge erwärmter Luft am Ende des Rostes sich den entwickelten Gasen beimengt und hier eine vollständige Verbrennung der Kohle und des Kohlenwasserstoffs bewirkt. Auch hat man wohl zwei Feuer neben einander angebracht, welche abwechselnd mit frischen Kohlen gespeist werden, und so mit einander in Verbindung stehen, dass der Rauch der frisch beschickten Feuerung über die in voller Gluth befindliche zweite Feuerung ziehen muss und hier verbrannt wird. Nach anderen Einrichtungen ist die Feuerung so eingerichtet, dass die heissen Gase nicht

durch das frisch aufgeschüttete Brennmaterial gehen, wobei sie nothwendig abgekühlt werden. Es ist hier nicht der Ort, ausführlicher die Heizeinrichtungen im Allgemeinen und im Einzelnen zu besprechen. Die Heizeinrichtungen für häusliche wie für gewerbliche Zwecke sind im Allgemeinen noch sehr wenig vollkommen und lassen Vieles zu wünschen übrig, sowohl in Bezug auf zweckmässige Benutzung der erzeugten Wärme als ganz besonders in Bezug auf Brennmaterialaufwand, veranlasst durch unvollständige Verbrennung. So weit solche Heizeinrichtungen wesentlich bei bestimmten chemischen Fabrikationen in Betracht kommen (z. B. bei Brot), werden sie unter den betreffenden Artikeln besprochen werden.

Hinsichtlich der mit verschiedenen Brennstoffen praktisch zu erzielenden Resultate hat man nun vielfach Versuche angestellt; die Resultate müssen nach den Heizungseinrichtungen und namentlich nach der verschiedenen Beschaffenheit von gleichbenannten Brennstoffen sehr abweichend sein; am genauesten und ausführlichsten sind die unten mitzutheilenden Versuche von Brix (s. S. 399) über die Leistungsfähigkeit verschiedener Brennstoffe zum Verdampfen von Wasser, indem bei diesen Versuchen die elementare Zusammensetzung wie der Gehalt von Wasser und Aschenbestandtheilen berücksichtigt ist.

In Bezug auf Zimmerheizung giebt man an, dass gleiche Gewichtstheile trockenes Holz, gleichgültig ob hartes oder weiches, nahezu gleiche Wirkung haben; dass 100 Pfund Holz etwa so viel leisten wie 40 bis 50 Pfund gute Steinkohlen. Solche Resultate sind deshalb von geringerem Werth, weil sie zweckmässig nicht mit gleichen Oefen angestellt werden können, daher es sich fragt, ob in beiden Fällen die Verbrennung gleich vollständig war; hier kommt dann auch der Umstand in Betracht, dass die äussere Lufttemperatur meistens zu wenig constant ist, und ihr Einfluss auf die Zimmerheizung sich daher nicht hinreichend genau in Anschlag bringen lässt.

Weiter ist durch vielfache Versuche namentlich die Menge des mit einem bestimmten Quantum Brennstoff zu verdampfenden Wassers bestimmt, was bei Verwendung der Heizmaterialien unter Dampfkesseln vorzüglich in Betracht kommt. Karmarsch fand bei Untersuchung von mehr als 100 Sorten Torf aus dem Hannoverschen, dass 1 Pfund Torf 1,6 bis 2,3 Pfund Wasser von 0^0 verdampft.

Nach Fyfe verdampft 1 Pfd. guter englischer und schottischer Steinkohlen 5,8 bis 6,6 Pfd. Wasser; Parker fand sogar 8,7 und Henwood 9,9 Pfd. Wasserdampf für 1 Pfd. bester Newcastler Kohlen. Bei Kohks fand Fyfe die Verdampfungskraft auf 1 Pfd. = 7,8 bis 8,7 Pfund Wasser.

Während man bei Holz und Torf der bestimmten Ansicht ist, dass ihre Leistung um so grösser sei, je trockener sie sind, feuchtet man in der Praxis Steinkohlen und Kohks vor dem Gebrauche meistens an, oder lässt durch die glühenden Brennstoffe mittelst einer passenden Vorrichtung Wasserdampf streichen, weil man aus Erfahrung wissen will, auf diese Weise eine grössere Wärmemenge mit demselben Brennstoffquantum erhalten zu können. Fyfe hat hierüber Versuche bei einem Dampfkessel angestellt und gefunden, dass 66,6 Pfund Steinkohlen bei Zuleitung von Dampf ($^1/_{25}$ des erzeugten) ebensoviel leisten wie 100 Pfund derselben Kohle ohne Wasserdampf, und dass 1 Pfund schottischer Kohlen bei Gegenwart von Wasserdampf 9,5 bis 10,5 Pfund Wasser von 0^0 verdampfte. Die Richtigkeit der Thatsache, dass bei Gegen-

wart von Wasserdampf die Leistungsfähigkeit der Steinkohlen grösser wird, macht die allgemeine Praxis wenigstens wahrscheinlich; nach den Versuchen von Fyfe kann man sie nicht bezweifeln. Uebrigens fand Brix bei Verdampfungsversuchen mit angefeuchteten Kohlen keine erheblichen Abweichungen gegenüber den Versuchen mit trockenen Kohlen. Ganz allgemein gilt aber die Anwendung von feuchten Steinkohlen, oder die Einleitung von Dampf für vortheilhaft. Man nimmt gewöhnlich an, dass der Wasserdampf hier durch die glühenden Kohlen zerlegt werde, Kohlenoxyd und Wasserstoff sich bilde und deren Verbrennung dann eben den Ueberschuss von Wärme liefere. Diese letztere Annahme erscheint aber durchaus unbegründet, indem bei der Zerlegung des Wasserdampfes durch die glühenden Kohlen Wärme gebunden wird; durch das Verbrennen des dabei entwickelten Wasserstoffs kann nun wohl nicht mehr Wärme erzeugt werden, als zur Zerlegung verwendet wurde. Wenn dagegen die Anwendung von Wasserdampf ein Ersparniss an Kohlen bewirkt, was nach Fyfe's Versuchen und den allgemeinen Annahmen nicht zu bezweifeln scheint, so liegt die Ursache hier vielleicht darin, dass der Wasserdampf die Verbrennung verlangsamt und dadurch bewirkt, dass sie vollständiger erfolgt und dass die entwickelte Wärme vollständiger von der zu heizenden Oberfläche aufgenommen wird.

Besondere Beachtung über den in der Praxis zu erhaltenden nutzbaren Heizeffect verdienen die ausgedehnten Versuche von Brix[1]), welche von ihm im Auftrage des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen mit ausserordentlicher Umsicht angestellt wurden, indem zugleich auf die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Brennstoffe die nöthige Rücksicht genommen wurde. Er bestimmte die Menge Wasser von 0⁰, welche durch 1 Pfund Brennstoff in Dampf von 112,⁰5 C. (90⁰ R.) verwandelt werden konnte.

Da nun der mittlere Wassergehalt sowie der Aschengehalt der einzelnen Brennstoffe bekannt war, so konnte durch Rechnung gefunden werden, wie viel Wasser 1 Pfund des wasser- und aschenfreien Heizmaterials verdampft, welche letztere Zahlen am zweckmässigsten zum Vergleich sich zeigen.

Uebersicht der mittleren Werthe für den nutzbaren Heizeffect verschiedener Brennmaterialien, nach Brix.

	Das Brennmaterial enthält in 100		Nutzbarer Heizeffect für 1 Pfund Brennmaterial		
	Wasser	Asche	mit mittlerem Wassergehalt	wasserfrei	wasser- und aschenfrei
1) Kiefernholz (*Pinus sylvestris*)	0,6	15	4,19	5,11	5,14
2) Birkenholz (*Betula alba*)	0,9	15	3,82	4,67	4,71
3) Eichenholz (*Quercus robur*)	1,6	15	3,74	4,58	4,65
4) Rothbuchenholz (*Fagus sylvat.*) . . .	1,4	15	3,63	4,45	4,51
5) Weissbuchenholz (*Carpinus Betulus*) . .	1,5	15	3,66	4,48	4,55
6) Torf von Linum-Flatow, 1ste Sorte .	10,0	25	3,66	5,22	5,80

[1]) Brix, Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigeren Brennstoffe des preussischen Staates. Berlin 1853.

	Das Brennmaterial enthält in 100		Nutzbarer Heizeffect für 1 Pfund Brennmaterial		
	Wasser	Asche	mit mittlerem Wassergehalt	wasserfrei	wasser- und aschenfrei
7) Torf von Linum-Flatow, 2te Sorte .	8,2	25	3,65	5,07	5,52
8) „ „ Büchfeld-Neulangen	10,5	25	3,65	2,19	5,80
9) Braunkohlen von Schönfeld bei Aussig in Böhmen	14,0	28	3,92	5,84	6,91
10) Braunkohlen von Perleberg und Wittenberge a. d. Elbe	5,0	24	3,96	5,50	6,06
11) Braunkohlen von Frankfurt a. d. O.	8,0	48	2,41	5,55	6,10
12) „ „ Rauen, Stückkohlen	8,5	50	2,25	5,50	6,15
13) „ „ „ geformte Kohlen	11,2	29	2,50	3,95	5,10
Steinkohlen. (Englische.)					
14) Hunwikgrube bei Stockton on Tees	3,5	3	7,42	7,68	8,13
15) Hawthorn's Hartley Coal, Newcastle,	6,0	3	7,70	7,97	8,60
(Preussische.)					
Wettiner Revier.					
16) Löbejüner Grube, Oberflötz	10,0	3	7,83	8,10	9,26
Waldenburger Revier.					
17) Segen-Gottes	3,0	3	7,53	7,79	8,26
18) Graf Hochberg Grube	6,0	3	7,13	7,38	8,15
19) Neue Heinrichs Grube	6,0	3	7,78	8,05	8,65
Oberschlesisches Revier.					
20) Eugeniens-Glück-Grube	2,5	3	6,76	7,00	7,44
21) Königs-Grube	3,0	3	7,56	7,82	8,28
22) Louisen-Grube, Oberflötz	10,0	3	6,70	6,90	7,88
23) „ Niederflötz	4,6	3	6,42	6,65	7,10
24) Hoym-Grube	10,5	3	7,00	7,25	8,35
25) Königin-Louisen-Grube a.	4,0	3	7,52	7,78	8,38
26) „ „ „ b.	2,0	3	7,23	8,00	8,42
Saarbrücker Revier.					
27) Gerhardt-Grube	7,5	3	7,03	7,28	8,16
28) Heinitz-Grube	3,0	3	7,74	8,43	8,01
29) Duttweiler Grube	2,0	3	7,95	8,23	8,55
Inde-Revier bei Eschweiler.					
30) James-Grube, Flötz, Grosskohl . . .	1,5	3	8,70	9,00	9,28
31) Centrum-Grube, Flötz, Fornegel . . .	6,0	3	7,96	8,24	8,92
Worm-Revier bei Aachen.					
32) Neulauerweg-Grube	5,0	3	6,97	7,22	8,81
33) Neulangenberg-Grube	2,5	3	7,50	7,76	8,81
Bergamtsrevier Essen.					
34) Zeche Victoria Mathias	3,0	3	7,90	8,18	8,61
35) Zeche Hundsnocken	4,5	3	6,83	7,07	8,72
Bergamtsrevier Bochum.					
36) Zeche Engelsburg	3,0	3	8,16	8,45	8,82
37) Zeche Friedrich Wilhelm	4,0	3	7,63	7,90	8,31
38) Zeche Franzisca, Tiefbau	4,0	3	7,86	8,13	8,55
Kohlen.					
39) Kiefernholzkohlen	2,0	10	7,04	7,93	8,09
40) Torfkohlen (von Elliot)	3,0	5	7,08	7,50	7,73
41) Kohks v. Gerhardtsflötz der Königsgrube	2,7	5	7,40	7,84	8,47
42) „ von Faustaflötz der Faustgrube	5,0	5	7,58	8,03	8,64

Nach diesen Versuchen verdampft 1 Pfund trockener aschenfreier Brennstoff im Mittel:

Harzhaltiges Holz	5,1	Pfund Wasser von 0°
Gewöhnliches Holz	4,6	„ „ „ „
Torf	5,7	„ „ „ „
Braunkohle	6,3	„ „ „ „
Steinkohle	8,4	„ „ „ „
Kohks	8,5	„ „ „ „

In einem Bericht über die ausführliche Untersuchung von zur Dampfschifffahrt sich eignenden Steinkohlen geben de la Beche und Playfair[1]) über die Leistungsfähigkeit englischer Steinkohlen an, dass durch 1 Pfund Steinkohlen von den angegebenen Betriebsorten, die unter a. beistehenden Pfunde Wasser von 100°C. verdampft werden während die Rechnung die unter b. stehenden Zahlen giebt.

Steinkohlen von Wales:	a.	b.	Steinkohlen von Wales:	a.	b.
Graigola	9,35	13,5	Duffryn	10,14	15,1
Old Castle fiery vein	8,94	14,9	Resolven	9,53	14,0
Ward's fiery vein	9,40	14,6	Ponty-Pool	7,47	14,3
Binea	9,94	15,1	Ebbw-Vale	10,21	15,6
Pentrepoth	8,72	14,8	Coleshill	8,0	12,8
Pentrefelin	6,36	13,8			
Steinkohlen von Schottland:			Steinkohlen von Schottland:		
Dalkeith Jewel Flötz	7,08	12,3	Fordal-Splint	7,56	13,8
Wallsend Elgin	8,46	13,4	Grangemonth	7,40	13,7
Steinkohlen aus England:			Steinkohlen aus England:		
Broomhill	7,30	14,8	Park-End (Sydney)	8,52	—

Professor Johnson hat als nutzbaren Heizeffect für nordamerikanische Kohlen folgende Resultate erhalten:

Cannelton, Indiania	6,17	Quins Run	8,63
Clover Hill, Virginia	6,45	Peach Mountain	8,50
Atkinson und Tempeltown	8,99	Forest Improvement	8,45

Da bei den letzteren Untersuchungen nicht zugleich die Zusammensetzung der Kohlen angegeben ist, so lässt sich nicht beurtheilen, wie weit die Differenzen von dem verschiedenen Aschengehalt herrühren.

Um nun beurtheilen zu können, wie sich der bei praktischen Untersuchungen erhaltene Nutzeffect verhält gegenüber der theoretisch möglichen Wärmeproduction, hat Brix die untenstehende Zusammenstellung gemacht. Er berechnet hierzu die theoretische Wärmeproduction, von der Annahme ausgehend, dass ein Brennstoff bei der Verbrennung so viel Wärme giebt, als aller darin enthaltener Kohlenstoff und der Theil des Wasserstoffs, welcher übrig bleibt nachdem ein entsprechender Theil desselben sich mit dem im Brennmaterial vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbunden hat, bei der Verbindung mit Sauerstoff entwickeln; er nimmt hierbei die von Favre und Silbermann für Kohlenstoff (8080) und Wasserstoff (34462) gefundenen Wärmeeinheiten (s. oben) an, und berechnet sonach den Heizwerth H. Ein Theil des absoluten Heizwerths muss jedoch unbedingt verloren gehen, weil das durch Verbrennung gebildete Wasser in Dampfform fortgeht und überdies alle gasförmigen Verbrennungsproducte mit einer höheren als der Anfangstemperatur in das Kamin treten; nimmt man die Anfangstemperatur der Luft t und die Temperatur der ab-

[1]) Mechanics Magazin 1848, Nr. 1285—1288; Dingler's polyt. Journ., Bd. CX. S. 264.

ziehenden Gase t', so berechnet sich als bleibender theoretischer Heizeffect die Zahl H'; vergleicht man nun die bei den praktischen Versuchen erhaltenen Resultate (in der letzten Spalte der vorhergehenden Tabelle S. 399) mit den Zahlen H und H', so erhält man den wirklichen Heizeffect gegenüber den berechneten Werthen H und H' in Procenten.

	Zur Verbrennung v. 100 Grm. Brennstoff ist nöthig an Sauerstoff	Nach der Elementaranalyse berechnete Gesammtwärme H	Temperatur der Luft bei der Verbrennung $= t$	Temperatur der Verbrennungsproducte $= t'$	Berechnet Wärme H'	Beobachteter Nutzeffect für 100 Grm. trockenen Brennstoff	Beobachteter Nutzeffect in Procenten von H	Beobachteter Nutzeffect in Procenten von H'
1) Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) . . .	136	659	10°	123°	582	511	79	93
2) Birkenholz (*Betula alba*)	136	654	21	112	562	466	71	83
3) Eichenholz (*Quercus robur*)	135	646	3	120	549	464	72	85
4) Rothbuchenholz (*Fagus sylvat.*) . .	132	628	9	117	534	448	71	84
5) Weissbuchenholz (*Carpinus Betulus*)	132	633	17	112	542	450	71	83
6) Torf von Linum-Flatow, 1ste Sorte	134	631	6	120	554	542	86	98
7) „ „ „ „ 2te Sorte	152	731	10	130	641	509	69	79
8) „ „ Büchfeld-Neulangen . .	141	674	7	115	590	521	77	88
9) Braunkohlen von Schönfeld bei Aussig in Böhmen	182	906	54	115	807	596	66	74
10) Braunkohlen von Perleberg und Wittenberge a. d. Elbe	194	893	13	144	781	550	62	70
11) Braunkohlen von Frankfurt a. d. O.	172	836	10	100	753	555	66	74
12) „ „ Rauen, Stückkohlen	171	830	19	110	748	570	69	76
13) „ „ „ geformte Kohlen	162	796	10	106	718	395	50	55
Steinkohlen.								
14) Hunwikgrube bei Stockton on Tees	266	1324	4	153	1179	783	59	67
15) Hawthorn's Hartley Coal, Newcastle	235	1169	4	135	1046	804	69	77
Wettiner Revier.								
16) Löbejüner Grube, Oberflötz . . .	244	1205	17	139	1098	806	67	73
Waldenburger Revier.								
17) Segen-Gottes	250	1245	12	116	1135	797	64	70
18) Graf Hochberg Grube	220	1099	18	117	993	741	67	75
19) Neue Heinrichs Grube	247	1230	16	120	1120	821	67	73
Oberschlesisches Revier.								
20) Eugeniens-Glück-Grube.	216	1059	5	127	943	673	63	70
21) Königs-Grube	217	1067	11	143	949	795	75	84
22) Louisen-Grube, Oberflötz	213	1051	1	118	942	690	66	73
23) „ „ Niederflötz . . .	212	1048	7	130	933	695	63	71
24) Hoym-Grube	217	1073	12	131	968	727	68	75
25) Königin-Louisen-Grube a. . . .	232	1148	12	130	1034	781	68	76
26) „ „ „ b. . . .	250	1242	16	132	1123	817	66	73
Saarbrücker Revier.								
27) Gerhardt-Grube	214	1051	12	124	950	728	69	77
28) Heinitz-Grube	243	1207	17	125	1094	810	67	74
29) Duttweiler Grube	255	1272	21	138	1153	823	65	71

	Zur Verbrennung v. 100 Grm. Brennstoff ist nöthig an Sauerstoff	Nach der Elementaranalyse berechnete Gesammtwärme H	Temperatur der Luft bei der Verbrennung $= t$	Temperatur der Verbrennungsproducte $= t'$	Berechnet Wärme H'	Beobachteter Nutzeffect für 100 Grm. trockenen Brennstoff	Beobachteter Nutzeffect in Procenten von H	Beobachteter Nutzeffect in Procenten von H'
Inde-Revier bei Eschweiler.								
30) James-Grube, Flötz, Grosskohl . .	269	1331	12	131	1213	900	68	74
31) Centrum-Grube, Flötz, Fornegel . .	249	1227	14	125	1121	871	71	78
Worm-Revier bei Aachen.								
32) Neubauerweg-Grube	266	1312	17	125	1206	722	55	60
33) Neulangenberg-Grube	265	1307	14	132	1194	776	59	65
Bergamtsrevier Essen.								
34) Zeche Victoria Mathias	267	1337	11	132	1208	848	63	70
35) Zeche Hundsnocken	262	1295	16	129	1186	707	55	60
Bergamtsrevier Bochum.								
36) Zeche Engelsburg	261	1296	17	127	1182	885	68	75
37) Zeche Friedrich Wilhelm	252	1253	18	128	1137	812	65	71
38) Zeche Franzisca, Tiefbau	230	1137	20	119	1038	850	75	81
Kohlen.								
39) Torfkohle (von Elliot)	226	1109	6	127	1005	728	66	72
40) Kohks v. Gerhardtsflötz der Königsgrb.	245	1170	7	123	1080	812	70	75
41) „ v. Faustaflötz der Faustgrube	241	1149	5	119	1064	815	71	77

Man sieht, dass der Wärmeverlust meistens ein sehr bedeutender ist, doch stellt sich bei manchen Heiz- und Glühoperationen der Verlust noch ungleich bedeutender; so berechnet Ebelmen, dass bei Kohks-Hohöfen der Wärmeverlust 82 Proc. der Gesammtwärme beträgt, wovon $1/8$ als freie Wärme der Gase fortgehe.

Prechtl berechnet, dass, wenn bei Heizungen die Gase mit 150° C. entweichen, der Wärmeverlust durch die freie Wärme etwa 7 Proc. ausmache; dieser Verlust nimmt nun schnell bedeutend zu, natürlich um so bedeutender, wenn auch noch überschüssige Luft zum Brennstoff hinzutritt, wie meistens der Fall ist; nimmt man daher an, dass die doppelte Luftmenge zutritt und die Gase 500° C. heiss entweichen, so steigt der Verlust schon bis zu 45 Proc.; bei heller Glühhitze von etwa 1000° C. im offenen Schmiedefeuer wird der Verlust etwa 90 Procent betragen.

Bei den vergleichenden Wirkungen verschiedener Brennmaterialien nehmen wir diese bei gleichem Gewicht; wir kaufen nun die meisten derselben gewöhnlich nicht nach dem Gewicht, sondern nach dem Maass oder der Stückzahl, so Holz und Holzkohlen, Torf, zuweilen auch die Braun- und Steinkohlen. Das Klafter, die Einheit des Holzmaasses, ist in den verschiedenen Ländern sehr verschieden an Grösse. Nach Karmarsch wiegt 1 Cubikfuss Rheinländisch:

von Birkenholz	44 Pfund		von Föhrenholz	40 Pfund	
„ Buchenholz	48	„	„ Weisstanne	40	„
„ Eichenholz	52	„	„ Lerche	34	„
„ Rothtanne	52	„			

Beim Aufspeichern der Holzscheite bleiben nun nothwendig leere Räume und zwar auf 100 Vol. Holz 40 bis 80 Vol. leerer Raum nach der Dicke und Form der Scheite und der Lagerung.

Die Grösse und das Gewicht der Torfstücke ist in verschiedenen Gegenden sehr verschieden. Das Maass, wonach Braunkohlen und Steinkohlen verkauft werden, ist in verschiedenen Ländern ein sehr ungleiches. Hat man verschiedene Brennmaterialien von bekanntem Gewicht, so ist meistens von besonderer Wichtigkeit, um eine Vorstellung von ihrem relativen Werth zu erhalten, den Gehalt an Wasser und Asche zu kennen. Es ist von selbst einleuchtend, dass bei so ungleicher und wechselnder Beschaffenheit der einzelnen Brennstoffe sich allgemein nichts bestimmtes von ihrer relativen Wirksamkeit sagen lässt, um so weniger, da hier sehr viel von der betreffenden Heizeinrichtung abhängt und von dem Umstande, ob langsam oder rasch geschürt wird. Bei dem fast überall immer steigenden Werth der Brennstoffe und der Zunahme des Verbrauchs derselben verdienen die verschiedenen Heizeinrichtungen für häusliche wie für gewerbliche Zwecke insofern die grösste Aufmerksamkeit, weil hier theils in Folge unvollständiger Verbrennung der Brennstoffe, theils wegen mangelhafter Benutzung der erzeugten Wärme in der Regel nur ein Theil, oft nur ein kleiner Theil des nutzbaren Heizeffectes wirksam ist, und der grössere Theil verloren geht. *Fe.*

Brennstahl oder Cementstahl s. Stahl unter Eisen.

Brennstoff oder Phlogiston wird, nach Stahl, der den brennbaren Körpern eigenthümliche Stoff genannt, dessen Vorhandensein sie die Fähigkeit etc. verdanken, brennbar zu sein, und mit dessen Fortgehen beim „Verbrennen“ diese Fähigkeit verschwindet. *Fe.*

Brennstoffe, künstliche. Wenn zuweilen von künstlichen oder neu erfundenen Brennstoffen gesprochen wird, so handelt es sich hier nicht von Auffindung bisher unbekannter Stoffe oder von Erfindung im eigentlichen Sinne, sondern nur von eigenthümlicher Zubereitung oder von Benutzung der Abfälle gewöhnlicher Brennmaterialien, wobei diese zuweilen noch besonders dicht erhalten werden, oder von einer passenden Form, so dass das vollständige Füllen grösserer Räume, wie der Ladungsraum der Schiffe, dadurch leichter möglich wird, als es bei den unregelmässigen Steinkohlen oder dergleichen der Fall ist. Sehr häufig wird zu diesen künstlichen Brennstoffen solcher Abfall von Steinkohlen oder Kohks benutzt, der an den Gruben oft ganz oder fast ganz werthlos ist, da er direct nicht wohl als Brennmaterial zu benutzten ist, und sich daher nicht selten in so grossen Massen aufhäuft, dass seine Entfernung nicht geringe Kosten verursacht. Die Benutzung dieser Abfälle verdient daher alle Beachtung, mehr als sie bis jetzt in vielen Gegenden gefunden hat. Früher begnügte man sich, das Kohlenklein mit Lehmwasser zu mischen und dann nach dem Durchkneten in Ziegel- oder Backsteinform zu bringen. Statt Lehm wendet man nun wohl ein Gemenge von Lehm und Theer oder letzteren allein an. Weschniakoff in Petersburg stellte ein Gemenge von Steinkohlenklein mit Fett, wahrscheinlich als Abfall erhaltenes, dar, welches unter

Pressen so stark zusammengedrückt war, dass es etwa 7 Proc. Fett noch zurückhielt. Von diesem „Carboleïn", wie er den Brennstoff nannte, sollten 63 Cubikfuss so viel leisten, wie 100 Cubikfuss Steinkohlen, oder 64 Pfund so viel wie 100 Pfund Kohle; der Vortheil des geringen Raumes bei gleicher Leistungsfähigkeit würde für die Dampfschifffahrt begreiflich einen grossen Werth haben. In Frankreich und England sind nun viele Patente auf ähnliche Zubereitungen des Steinkohlenkleins genommen; im Wesentlichen wird das Kohlenklein zuerst gewaschen, um es sowohl von schweren Kiesstücken u. dergl. wie von Thon u. s. w. zu trennen; die Kohlen werden dann meistens zermahlen und darauf mit etwas Theer (6 bis 8 Proc.), am besten eingekochtem Theer heiss zusammengeknetet, worauf die Masse heiss unter starke Pressen gebracht wird, um sie von passender Dichtigkeit und Form zu erhalten. Bei Anwendung von dem Kohlenklein gut backender Steinkohlen wird dieses auch wohl ohne allen Zusatz so weit erhitzt, dass die Masse zusammenbackt, worauf sie einem hinreichend starken Druck ausgesetzt wird, um sie zu verdichten. Diese künstlichen Steinkohlen sind begreiflich durch Aufwand an Arbeit und Maschinenkraft meistens etwas theurer als gewöhnliche Steinkohlen, wenn auch das verwendete Kohlenklein einen geringen Werth hatte; sie bieten aber für die Dampfschifffahrt wesentliche Vortheile, besonders den, dass sie weniger Raum einnehmen und sich leichter aufstauen lassen, dass sie weniger Bruch geben als Steinkohle und sich länger unverändert aufbewahren lassen.

Selbstverständlich lässt sich das Kohlenklein von Holzkohlen, Torfkohlen u. s. w. so gut benutzen wie das von Steinkohlen oder Kohks, und in manchen Gegenden dürfte es zweckmässig und wünschenswerth sein, auch das beim Sägen des Holzes abfallende Sägemehl und überhaupt viele Abfälle von brennbaren Substanzen nutzbar zu machen, dadurch dass man sie in passende Formen bringt; der an sehr vielen Orten so wohlfeile Theer von Steinkohlen oder Holz bietet nach dem Abdestilliren ein passendes Material zur Verbindung und Verdichtung solcher Abfälle.

Popelin Ducarre in Paris stellte eine geformte Holzkohle dar, theils aus Abfällen von gewöhnlicher Holzkohle, wie sie in den Magazinen sich nur in zu grosser Menge ansammelt, theils aus kleiner oder pulveriger Kohle, wie sie durch Verkohlen von Holzreisern, Heidekraut, Ginster und ähnlichen Pflanzen, aus Holzabfällen u. s. w. sich überall leicht darstellen lässt. Die Kohle, in einem passenden Ofen dargestellt, wird zuerst gemahlen mit Zusatz von etwas Wasser, und dann mit Steinkohlentheer (auf 10 Kilogrm. Pulver 3 bis 4 Liter Theer) gut durcheinander geknetet; die Masse wird dann in Maschinen geformt, die so erhaltenen etwa 12 Centim. langen und 4 Centim. dicken Cylinder werden an der Luft abgetrocknet, dann in Kisten von Eisenblech oder von Gusseisen gebracht und hier in einen passenden Ofen bei Luftabschluss zuletzt bis zum Rothglühen erhitzt. Diese geformten Holzkohlen sind, wo es der Preis erlaubt, wie es z. B. in Paris der Fall ist, sehr anwendbar; sie sind weniger leicht zerbrechlich, verbrennen langsamer und geben mehr Hitze als gewöhnliche Holzkohlen.

Fe.

Brenzaconitsäure syn. mit Itaconsäure (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 198).

Brenzäpfelsäure syn. mit Maleïnsäure.

Brenzalizarinsäure von Schunck, identisch mit Phtalsäureanhydrid (vergl. d. A. und Alizarinsäure, Bd. I, S. 436).

Brenzcamphor sind schwer flüchtige feste Kohlenwasserstoffverbindungen, welche bei der trockenen Destillation organischer Körper sich bilden und bei der Rectification der weniger flüchtigen Producte bei höherer Temperatur sublimiren (vergl. z. B. Bernsteincamphor, Bd. II, 1. S. 976 und Chrysen). *Fe.*

Brenzcatechin s. Brenzcatechusäure.

Brenzcatechusäure, Pyrocatechusäure, Brenz- oder Pyrocatechin, Brenzmoringerbsäure, Phensäure, Oxyphensäure. Product der trockenen Destillation verschiedenartiger Körper. Seine empirische Formel = $C_6 H_3 O_2$, oder wahrscheinlicher $C_{12}H_6O_4$, oder als Hydrat = $2\ HO \cdot C_{12}H_4O_2$. Darnach ist diese Brenzsäure homolog mit dem Orcin ($C_{14}H_8O_4$) und Betaorcin ($C_{16}H_{10}O_4$); und isomer oder polymer mit dem farblosen Hydrochinon von Wöhler. — Laurent nimmt für die Brenzcatechusäure die Formel $C_{16}H_{10}O_6$, wonach sie vielleicht mit Brenzgallussäure ($C_{12}H_6O_6$) homolog wäre. Die Brenzcatechusäure ist zuerst (1839) von Reinsch [1]) aus der Catechusäure dargestellt, bald darnach von Wackenroder [2]) und genauer von Zwenger [3]) untersucht; Letzterer nannte sie Brenzcatechin, da sie nicht bestimmt saure Eigenschaften hat, doch verbindet sie sich mit Basen unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser. Wagner [4]) erhielt bei der Destillation von Moringerbsäure eine Brenzsäure, die er wegen der Beziehung in der Zusammensetzung zur phenyligen Säure ($C_{12}H_6O_2$) Phensäure oder Oxyphensäure nannte, da sie sich als ein höheres Oxyd desselben Radicals ansehen lässt, wenn sie gleichwohl noch nicht durch Oxydation aus Phenylalkohol dargestellt ist; er zeigte bald darauf, dass diese Säure mit dem Brenzcatechin nicht nur isomer, sondern durchaus identisch sei. Pettenkofer und Pauli [5]) fanden in dem rohen Holzessig einen der Pyrogallussäure ähnlichen Körper, der aber bei näherer Untersuchung von Pettenkofer und Buchner [6]) sich als mit Brenzcatechusäure identisch zeigte.

Die Brenzcatechusäure ist, nach Eissfeldt [7]), in dem *Kino malabricum* s. *amboinense* (von *Pterocarpus marsupium*) fertig gebildet enthalten. Sie bildet sich hauptsächlich durch Erhitzen aus Catechusäure, daher auch bei der trockenen Destillation von Catechugummi und Kino, so wie durch Erhitzen von Moringerbsäure und von Gelbholzextract, von Kaffeegerbsäure, wahrscheinlich auch von Ammoniakgummi und von Peucedanin (Wagner). Pettenkofer hat endlich nachgewiesen, dass

---

[1]) Buchner Repertor. [2.] Bd. XVIII, S. 56. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 309. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 325.

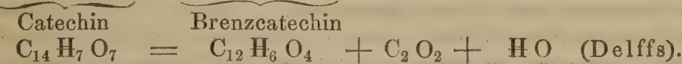
[4]) Dissertation: Ueber die Zersetzungsproducte der Moringerbsäure. Leipzig 1850; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 95; Bd. LII, S. 449; Bd. LV, S. 65; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 347; Bd. LXXX, S. 316; Bd. LXXXIV, S. 286.

[5]) Buchner N. Repertor. [3.] Bd. III, S. 74; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 508; Pharm. Centralbl. 1854, S. 601; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 651. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 186; Pharm. Centralbl. 1855, S. 924; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 498. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 101; Pharm. Centralbl. 1858, S. 110; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 432.

sie sich im rohen Holzessig finde, und dass sie sich sowohl bei Destillation von Rinde wie von Holz selbst bilde, und zwar nicht etwa allein aus der Gerbsäure des Holzes, denn auch verkleinertes Holz, welches zuerst mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und auch mit Kalilauge extrahirt ist, bildet bei der Destillation noch Brenzcatechin; nach besonderen Versuchen entsteht es aber nicht beim Erhitzen von reiner Cellulose oder von Stärkmehl, es muss sich also aus einem anderen Theile des Holzes bilden, vielleicht aus der sogenannten incrustirenden Substanz. Unter den Producten der trockenen Destillation von Steinkohlen hat das Brenzcatechin bis jetzt nicht nachgewiesen werden können, vielleicht wird es durch die Einwirkung der Ammoniakverbindungen zerstört oder seine Bildung verhindert. Eissfeldt glaubt, Brenzcatechin auch bei der trockenen Destillation der Wurzeln von *Krameria triandra*, *Tormentilla erecta* und *Polygala bistorta* gefunden zu haben, was nach dem eben Gesagten nicht auffallen kann. Die Bildung der Brenzcatechusäure aus dem Catechin oder der Moringerbsäure ergiebt sich aus nachstehenden Gleichungen:



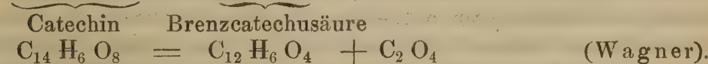
$$\underbrace{2\,(C_{20}H_{10}O_9)}_{\text{Catechin}} = \underbrace{3\,(C_{12}H_6O_4)}_{\text{Brenzcatechin}} + 4\,CO + 2\,HO \quad \text{(Zwenger).}$$



$$\underbrace{C_{14}H_7O_7}_{\text{Catechin}} = C_{12}H_6O_4 + C_2O_2 + HO \quad \text{(Delffs).}$$



$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_{10}}_{\text{Catechin}} = \underbrace{C_{16}H_{10}O_6}_{\text{Brenzcatechusäure}} + C_2O_4 \quad \text{(Laurent).}$$



$$\underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Moringerbsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Oxyphensäure}} + C_2O_4 \quad \text{(Wagner).}$$

Aus dem malabrischen Kino lässt sich durch Ausziehen mit Aether und Verdampfen etwas Brenzcatechin ausziehen, oder durch Fällen des wässerigen Auszugs des Kinogummis mit essigsaurem Bleioxyd, Zersetzen des reinen Niederschlags mit Schwefelwasserstoffgas, und Ausziehen des zur Trockne verdampften Filtrats mit Aether, der beim Verdunsten etwas krystallisirte Brenzcatechusäure dann zurücklässt (Eissfeldt).

Zur Darstellung des Brenzcatechins aus der Catechusäure wird diese in einer Retorte, die nur $^1/_4$ damit gefüllt sein darf, weil es sich stark aufbläht, rasch bis über den Schmelzpunct erhitzt; es entweichen Wasserdämpfe neben Kohlensäure und Kohlenoxyd und schwere weisse stechend riechende Dämpfe, welche sich in der gut abgekühlten Vorlage zu einer braunen, sauer reagirenden Flüssigkeit verdichten, die neben Brenzcatechin auch Brenzöl und wohl etwas Essigsäure enthält. Beim langsamen Verdunsten des Destillats an der Luft bei etwa 25^0 bis 30^0 C. oxydirt sich bald das Oel zu einer harzartigen Masse, welche durch Abfiltriren getrennt wird, worauf dann die Brenzcatechusäure sich als eine braune krystallinische Masse abscheidet, die durch Filtriren und Pressen zwischen Papier getrocknet und dann durch Sublimation bei möglichst niederer Temperatur gereinigt wird; im Kleinen kann man hierzu eine mit einem Glastrichter bedeckte Porcellanschale nehmen; bei grösseren Mengen eine mit Filtrirpapier überzogene Schale mit Papierhut, eine Vorrichtung, wie Mohr sie zur Sublimation von Benzoësäure zuerst angewendet (s. d. Art. Bd. II, 1, S. 829).

Statt Catechusäure nimmt man gepulvertes Catechugummi oder das wässerige Extract desselben; am besten wird es mit Sand gemengt.

Besser als Catechugummi ist, nach Eissfeldt Kinogummi und zwar malabrisches Kino und Buteagummi (*Kino bengalense* von *Butea frondosa*), weil die daraus erhaltene Brenzsäure sich durch Sublimation leichter reinigen lassen soll. Das aus einem oder dem andern Material erhaltene flüssige Destillat wird im Vacuum eingedampft, worauf die Krystalle wie angegeben gereinigt werden.

In ähnlicher Weise wie aus den genannten Materialien erhält man die Brenzcatechusäure durch trockene Destillation von Moringerbsäure, oder in Ermangelung derselben von Gelbholzextract; auch hier wird ein flüssiges Destillat erhalten, aus welchem beim Verdunsten unreines Brenzcatechin sich krystallinisch abscheidet.

Es wäre zu versuchen, ob die trockene Destillation der genannten Substanzen vielleicht auch zweckmässig in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird, wie sie Liebig bei der Brenzgallussäure vorschreibt (s. S. 412).

Aus dem rohen Holzessig wird das Brenzcatechin erhalten, indem man den beim Abdampfen oder Destilliren desselben bleibenden syrupartigen Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Kochsalz oder einem ähnlichen Salz schüttelt, diese Lösung nimmt die Brenzcatechusäure auf, lässt aber die theer- und harzartigen Körper grösstentheils ungelöst zurück; durch wiederholtes Schütteln mit frischen Mengen von Salzlösung wird dem Rückstand alles Brenzcatechin entzogen; beim Schütteln der Salzlösungen mit Aether nimmt nun dieses das Brenzcatechin auf und färbt sich dadurch röthlich oder grünlich; beim Abdestilliren des Aethers im Wasserbade und Abdampfen des Rückstandes bleibt eine mit Theer und Essigsäure verunreinigte, meistens Eisen haltende Brenzcatechusäure; sie wird zwischen Papier abgepresst, und dann in einem Strom von Kohlensäure destillirt, wobei zuerst hauptsächlich Essigsäure, darauf vorzugsweise Brenzcatechin, und zuletzt Theer destillirt; das mittlere Destillat wird daher für sich aufgefangen, es krystallisirt nach dem Erkalten, wird dann zwischen Papier abgepresst und durch Sublimation gereinigt. Die beim Destilliren im Kohlensäurestrom zuerst und zuletzt übergehenden Oele, welche beim Erkalten keine Krystalle geben, können nochmals mit Kochsalzlösung und Aether in der angegebenen Weise behandelt werden, worauf noch mehr Brenzcatechusäure erhalten wird.

Diese Säure kann endlich auch aus dem rohen Holzessig direct ohne ihn abzudampfen erhalten werden, indem man ihn zuerst einige Male mit Aether schüttelt, den Auszug abdestillirt und den Rückstand dann wie oben beschrieben mit Salzlösung und Aether behandelt.

Der rohe Holzessig enthält in 1000 Thln. etwa 1 bis 2 Thle. Brenzcatechin; die Menge lässt sich annähernd bestimmen aus der Menge Sauerstoff, welche der Essig absorbirt, wenn er mit überschüssigem kaustischen Alkali versetzt ist; 100 Milligramme Brenzcatechin absorbiren in 10 bis 12 Stunden nämlich etwa 37 Cubikcentimeter Sauerstoffgas von 0° und 760 Millimeter.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Brenzcatechin kann, wenn es noch durch Theertheile verunreinigt ist und sich daher an der Luft färbt, durch mehrmalige Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur gereinigt werden, am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Ein zu häufiges Sublimiren ist zu vermeiden, weil ein kleiner Theil des Brenzcatechins jedes Mal zersetzt wird.

Die Brenzcatechusäure bildet durch Sublimation erhalten weisse glänzende Blättchen, vom Ansehen der Benzoësäure; die Krystalle gehören dem rhombischen System an, es sind rectanguläre Säulen mit gerade aufgesetzter Zuschärfung; die gewöhnliche Combination ist $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . n\breve{P} \infty$. Die Flächen $\infty \bar{P} \infty : \infty \breve{P} \infty$ bilden Winkel von 90⁰; $n\breve{P} \infty : n\breve{P} \infty$ von 116⁰. Die Flächen $\infty \bar{P} \infty$ sind ein wenig gebogen; die Flächen $\infty \breve{P} \infty$ zeigen horizontale Streifen; die Flächen $n\breve{P} \infty$ sind glatt und glänzend. Durch Verdunsten von Lösungen wird das Brenzcatechin in krystallinischen Massen erhalten. Die Brenzcatechusäure riecht meistens etwas brenzlich, wohl nur von anhängenden Theertheilen, sie schmeckt scharf bitter und brennend. Sie löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, ziemlich schwer in Aether; die Lösungen reagiren nicht oder kaum merkbar sauer. Das Brenzcatechin schmilzt bei 100⁰ bis 112⁰ C.; es verdampft im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur, in merkbarer Menge bei 50⁰ bis 60⁰ C.; es sublimirt sehr leicht bei 100⁰ bis 120⁰ C.; bei 240⁰ bis 250⁰ C. geräth es in lebhaftes Sieden und bildet farblose Dämpfe, die sich beim Destilliren zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. An der Luft erhitzt, verbreitet das Brenzcatechin beim Einathmen reizend wirkende Dämpfe, welche stärker erhitzt sich entzünden und mit glänzender Flamme verbrennen.

Beim Destilliren oder Sublimiren von Brenzcatechusäure bei Luftzutritt wird immer ein kleiner Theil derselben zersetzt, es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand, der sich in Wasser mit Zurücklassung eines schwarzen harzartigen Körpers mit brauner Farbe löst; die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft und scheidet ein schwarzes unlösliches Häutchen ab, während der unzersetzte Theil sich in Alkohol oder Aether löst; beim Abdampfen dieser Lösungen bleibt eine amorphe gelbliche durchscheinende Masse zurück. Die wässerige Lösung dieses Körpers färbt sich an der Luft allmälig grün, schneller bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien. Lösungen von Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalz bringen damit eine grüne Färbung hervor; essigsaures Bleioxyd giebt damit einen weissen Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd zersetzt sich unter Abscheidung brauner Flocken. Demnach hat dieser Körper Aehnlichkeit mit Runge's Grünsäure, die aber auch nicht weiter untersucht ist.

Die Brenzcatechusäure verändert sich im trockenen Zustande nicht an der Luft, in wässeriger Lösung absorbirt sie aber Sauerstoff und färbt sich braun; in Berührung mit reinen oder kohlensauren Alkalien erfolgt diese Oxydation sehr rasch, die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, bald braun und dann fast schwarz.

Wird ein Tropfen einer concentrirten wässerigen Lösung von Brenzcatechin zu Kalkmilch gesetzt, so zeigt sich zuerst eine lebhaft grüne, dann eine braune Färbung. Ebenso färbt unterchlorigsaurer Kalk oder Kali mit der Säure sich zuerst grün, dann schwarz; es entsteht ein schwarzer Niederschlag, während auch die Flüssigkeit schwarz erscheint. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird das Brenzcatechin zu Oxalsäure oxydirt, die gelblich gefärbt erscheint, wahrscheinlich durch eine dabei entstandene Nitrosäure; der Zusammensetzung nach könnte man vermuthen, dass hierbei vielleicht Oxypikrinsäure oder Styphninsäure $[C_{12} H_3 (NO_4)_3 O_4]$ entstehe, die sich ihrer Zusammensetzung nach zur

Oxyphensäure ($C_{12}H_6O_4$) verhält, wie die Trinitrophenylsäure [$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$] zum Phenyloxydhydrat ($C_{12}H_6O_2$); ob die Styphninsäure eine Trinitrooxyphensäure ist, darüber fehlen jedoch alle Versuche.

Beim Erhitzen von chlorsaurem Kali und Salzsäure mit Brenzcatechusäure findet eine heftige Einwirkung statt; aus den dunkelrothen Flüssigkeiten scheiden sich gelbe Flocken von Chloranil ($C_{12}Cl_4O_4$) ab, wobei zugleich sich reichlich Salzsäure ($6HCl$) bildet. Auch die Chlorniceinsäure ($C_{12}H_5ClO_4$ s. 1. Aufl. Bd. V, S. 538) kann der Zusammensetzung nach als Einfach-Chlorbrenzcatechusäure betrachtet werden; ob es ein solches Substitutionsproduct ist, ob die für sich noch nicht dargestellte Niceinsäure mit der Brenzcatechusäure identisch oder nur damit isomer ist, bleibt zu ermitteln.

Acetylchlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Brenzcatechin; durch Abdampfen der Masse, Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol werden schöne weisse Krystallnadeln von einem Biacetyl-Brenzcatechin erhalten, d. i. Brenzcatechin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Acetyl ersetzt sind; die Formel ist $C_{20}H_{10}O_8 = C_{12}H_4(C_4H_3O_2)_2O_4$. Diese Verbindung riecht aromatisch; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, die Lösung färbt sich nicht mit Eisensalzen (Nachbaur[1]).

Benzoylchlorid zersetzt das Brenzcatechin, es bildet zuerst eine zähe klebrige Masse, die sich allmälig in einen weissen undeutlich-krystallinischen Kuchen verwandelt; beim Lösen und Umkrystallisiren aus Alkohol werden schön weisse rhombische Krystalle von Bibenzoylcatechin erhalten $= C_{40}H_{14}O_8$ d. i. $C_{12}H_4(C_{14}H_5O_2)_2O_4$. Die Masse ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt; beim Erwärmen der weingeistigen Lösung im Wasserbade scheidet sich allmälig Benzoësäure ab (Nachbaur[2]).

Die Brenzcatechusäure wird auch durch chromsaures Kali rasch braun gefärbt. Die wässerige Lösung der Säure wird durch essigsaures Kupferoxyd schon für sich, durch schwefelsaures Kupferoxyd erst nach Zusatz von Kali oder Ammoniak zersetzt und braun gefärbt; salpetersaures Quecksilberoxydul wird nur unvollständig reducirt; aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich das Silber schnell als ein graues metallisches Pulver ab; auch Goldchlorid wird schnell schon in der Kälte, Platinchlorid, nach Zwenger, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen, nach Buchner jedoch auch schon in der Kälte sogleich reducirt. Reine Eisenoxydullösungen werden durch Brenzcatechusäure nicht verändert; Eisenoxyduloxyd- und Eisenoxydlösungen werden damit schön dunkelgrün gefärbt, welche Farbe durch Zusatz von Kali, Ammoniak, Baryt und anderen Alkalien nach Wagner schön roth, nach Eissfeldt dunkelroth, nach Buchner violett wird; beim Sättigen des Alkalis mit Säure tritt die grüne Färbung sogleich wieder hervor. Diese Reaction auf Eisenoxydsalze ist so empfindlich, dass eine Flüssigkeit, welche eine durch Schwefelcyankalium kaum noch nachzuweisende Spur Eisenoxyd enthält, mit Weinsäure und mit etwas Ammoniak und dann mit Brenzcatechin versetzt, eine deutlich violette

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 246.
[2]) A. a. O. S. 247.

Färbung zeigt, welche auf Zusatz von Essigsäure grün, nach Ammoniakzusatz sogleich wieder violett wird.

Vermischt man eine verdünnte wässerige Lösung der Brenzcatechusäure mit einer Spur Eisenchlorid, so wird die grüne Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser, welches auch nur äusserst geringe Spuren von Alkalien oder Erdalkalien enthält, nach wenigen Augenblicken intensiv blau gefärbt. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich, um kleine Mengen von Alkalien anzuzeigen, viel empfindlicher als die ähnliche der Gallussäure.

Schweflige Säure so wie saure schwefligsaure Alkalien verändern die Lösung von Brenzcatechin nicht (Unterschied von Hydrochinon). Wird Fichtenholz zuerst mit gelöstem Brenzcatechin getränkt und dann in Salzsäure getaucht, so färbt es sich dann in der Sonne um so weniger je reiner die Säure war; bei chemisch reiner Säure tritt wahrscheinlich keine Färbung ein.

Trockene Brenzcatechusäure wird beim Destilliren mit überschüssigem Alkali nicht leicht zersetzt, wenigstens findet sich im flüssigen Destillat unveränderte Brenzcatechusäure; ein Kohlenwasserstoff scheint dabei sich nicht zu bilden.

Die wässerige Lösung von Brenzcatechin fällt weder Leimlösung, noch Chininsalze oder weinsaures Antimonoxyd-Kali. Die Lösung der Säure wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag rasch abfiltrirt und abgewaschen, ist nach dem Trocknen brenzcatechinsaures Bleioxyd, $2 PbO . C_{12} H_4 O_2$ (bei 100° C. getrocknet); der Niederschlag ist kaum in Wasser, aber ziemlich leicht in Essigsäure löslich; feucht verändert das Salz sich an der Luft bald und färbt sich unter Aufnahme von Sauerstoff.

Die Brenzcatechusäure kann wie die Pyrogallussäure in Berührung mit Alkalien zu eudiometrischen Versuchen dienen; ebenso kann sie bei der Darstellung von photographischen Bildern wie überhaupt zum Reduciren von Silber oder Gold, verwendet werden. Es is nicht zu bezweifeln, dass dieser Körper eine vielfache Anwendung finden wird, wenn es gelingt, ihn in grösserem Maassstabe leicht aus dem rohen Holzessig abzuscheiden. *Fe.*

Brenzchinasäure s. Chinasäure.

Brenzcitronsäure, syn. mit Itaconsäure (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. IV, S. 198).

Brenzessiggeist, **Brenzlicher Essiggeist**, **Brenzlicher Essigäther**, syn. mit Aceton (Bd. I, S. 77).

Brenzgallussäure; Pyrogallussäure. Pyrogallin oder Gallin. Ein Körper, der seiner Entstehung nach als Brenzsäure bezeichnet ist, obgleich er keine bestimmt sauren Eigenschaften hat; er bildet sich durch trockene Destillation aus Gallusgerbsäure und Gallussäure. Formel der Säure nach Berzelius und Pelouze: $C_6 H_3 O_3$ oder wahrscheinlicher $C_{12} H_6 O_6$ oder $HO . C_{12} H_5 O_5$; nach Stenhouse: $C_8 H_4 O_4$. Sie schliesst sich der Zusammensetzung nach also den Kohlenhydraten an, ihrem chemischen Verhalten nach reiht sie sich an das Orcin.

Scheele bemerkte zuerst, dass beim Erhitzen von Gallussäure sich eine weisse Säure sublimirte, die dann lange für reine Gallussäure ge-

halten ward, und man benutzte die Sublimation, um die auf nassem Wege dargestellte Gallussäure zu reinigen. L. Gmelin und Braconnot fanden aber später, dass die auf nassem Wege gewonnene möglichst reine Säure verschieden sei von der sublimirten, und Pelouze zeigte durch genaue Versuche, dass die Gallussäure ($C_{14} H_6 O_{10}$) beim vorsichtigen Erhitzen gerade auf zerfalle in Brenzgallussäure ($C_{12} H_6 O_6$) und Kohlensäure ($C_2 O_4$), so wie dass auch reine Gallusgerbsäure beim vorsichtigen Erhitzen sich zerlege in Brenzgallussäure und Kohlensäure, wobei sich gleichzeitig durch Zersetzung der Glucose noch weitere Producte bilden. Wie die Galläpfel-Gerbsäure verhält sich der Gerbstoff des Sumachs. Die Gerbsäuren der Eichenrinde dagegen, der Aeckerdoppen (*Valoniae*, von *Quercus aegilops*), des afrikanischen Kinogummis, der Gerbstoff aus dem hellen kubischen Catechu, und das Extract aus der Dividivi genannten adstringirenden Substanz, welche in neuerer Zeit auch zum Gerben gebraucht ist, geben bei der Destillation keine oder kaum eine Spur von Pyrogallussäure. Demnach ist die Gerbsäure dieser Substanzen nicht identisch mit der Gerbsäure der Galläpfel und des Sumachs (Stenhouse).

Zur Darstellung der Brenzgallussäure erhitzt man bei 100⁰C. getrocknete Gallussäure vorsichtig in einer Retorte, am besten in einem Oel- oder Chlorzinkbad auf 210⁰ bis 220⁰ C., dabei sublimirt sich die Säure in rein weissen Krystallen, und setzt sich im Hals der Retorte an. — Vortheilhafter soll die Säure aus trockenem wässerigen Galläpfelextract erhalten werden, indem man dieses in einem flachen eisernen, mit Papier überbundenen und mit einem Papierhut bedeckten Gefäss, wie Mohr es zur Darstellung der Benzoësäure anwendet (s. Bd. II, Abth. 1. S. 829), 10 bis 12 Stunden erhitzt; die Temperatur muss hiebei fortwährend sehr gleichmässig gehalten werden, weshalb man das eiserne Gefäss in einem Sand- oder Metallbade erhitzt, dessen Temperatur genau auf 180⁰ bis 185⁰ C. erhalten wird. Man erhält so von 100 Thln. trockenem Extract etwa 5 Thle. ganz reiner und eben so viel ein wenig gefärbter Säure, die durch nochmalige Sublimation vollständig gereinigt wird.

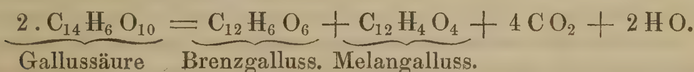
Grüneberg[1]) destillirt das Extract der chinesischen Galläpfel in Portionen von etwa $\frac{1}{2}$ Pfund in flachen eisernen Schalen bei 190⁰ bis 200⁰C., und erhält so etwa $\frac{1}{25}$ der angewandten Galläpfel an Pyrogallussäure.

Auch durch trockene Destillation der zerstossenen chinesischen Galläpfel selbst aus kleinen Retorten erhält man Pyrogallussäure in concentrirter Lösung und beim Abdampfen im Wasserbade dann unreine braune krystallinische Säure, etwa 15 Proc. der angewandten Galläpfel betragend (Liebig[2]).

Nach Liebig's[3]) neueren Versuchen wird die Pyrogallussäure am vortheilhaftesten aus reiner trockener Gallussäure dargestellt; dabei ist es nothwendig, dafür zu sorgen, dass die Säure nicht zu stark erhitzt wird, weil sie ganz nahe bei derselben Temperatur, bei welcher sie aus Gallussäure entsteht, auch ihrerseits in Melangallussäure und Wasser zerfällt. Liebig nimmt die Destillation daher in einem

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 479; Pharm. Centralbl. 1854, S. 416.
[2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 586. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 47; Chem. Centralbl. 1857, S. 367.

Strom von trockenem Kohlensäuregas vor, welches die Brenzgallussäure in dem Maasse, als sie sich bildet, aus dem heissen Destillationsgefäss fortführt. Hiernach wird ein Gemenge von 1 Thl. stark getrockneter reiner Gallussäure mit 2 Thln. gröblich gepulvertem Bimsstein in einer nur bis zu $^1/_4$ gefüllten tubulirten Retorte, deren Hals etwa 8 Zoll über den Rand des Sandbades reicht, mit lose angelegter Vorlage destillirt. Durch den Tubulus der Retorte geht tief in den Bauch hinein bis auf etwa $^1/_4$ Zoll von der Mischung ein Strom von trockener Kohlensäure. Die Retorte wird im Sandbad oder besser vielleicht in einem Bad von constanter Temperatur erhitzt; jedenfalls muss die Hitze möglichst gleichförmig und so geleitet werden, dass die Dämpfe der Brenzgallussäure sich nicht in der Retorte verdichten, wo die Krystalle schmelzen und beim Zurückfliessen in die Retorte zersetzt werden würden. Zeigen sich in dem oberen Theile der Retorte solche Tropfen von geschmolzener Brenzgallussäure, so muss daher die Hitze verstärkt, aber auch der Gasstrom beschleunigt werden. Der trockene Gasstrom entfernt nun die Dämpfe der Pyrogallussäure rasch aus der Retorte und verhindert ihre Zersetzung durch Ueberhitzung, und entfernt weiter aber auch das Wasser, und verhindert seine Verdichtung in der Retorte, wodurch statt fester Säure eine syrupdicke Lösung derselben erhalten würde, welche beim Abdampfen immer gefärbte Pyrogallussäure giebt. Die Pyrogallussäure setzt sich im Retortenhals in lockeren leichten weissen Nadeln ab; wird der Hals zu heiss, so schmilzt die Säure, und bildet nach dem Erkalten eine etwas röthlich gefärbte Kruste, welche mit einem silbernen Spatel abzulösen ist. Die Zersetzung ist nach Liebig hiebei folgende:



$$\underbrace{2 . C_{14} H_6 O_{10}}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{C_{12} H_6 O_6}_{\text{Brenzgalluss.}} + \underbrace{C_{12} H_4 O_4}_{\text{Melangalluss.}} + 4 C O_2 + 2 H O.$$

Hiernach sollen 100 Thle. trockene Gallussäure 39 Thle. Brenzgallussäure geben; Liebig erhielt gegen 32 Proc., wohl weil ein Theil der Säure trotz aller Vorsicht weiter zersetzt wird, ein anderer Theil entweicht mit der Kohlensäure in Form eines weissen Rauches.

Die sublimirte Brenzgallussäure bildet schneeweisse lange Blättchen oder platte Nadeln; sie ist bei 13° C. in $2^1/_2$ Thln. Wasser löslich; löst sich auch, doch nicht ganz so leicht in Alkohol oder Aether. Die Lösung schmeckt bitter, dem Salicin ähnlich, sie reagirt nicht sauer, wenn die Säure ganz rein ist. Bei Abschluss der Luft krystallisirt die Säure unverändert aus den Lösungen, bei Zutritt von Luft verdunstet, färbt die Säure sich schwach. Die Brenzgallussäure schmilzt bei 115° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen schwach röthlich gefärbten Masse, sie ist auch nach dem Erkalten gefärbt, und lässt sich auch nicht durch Kohle entfärben; bei 210° C. wird die Säure gasförmig und sublimirt in weissen, zum Husten reizenden Dämpfen.

Verwandlungen der Brenzgallussäure. Die trockene Säure verändert sich nicht auch bei Zutritt von Luft; gelöst absorbirt sie sehr leicht Sauerstoff, so dass sie aus Lösungen durch Abdampfen nicht unverändert wieder erhalten werden kann; die Lösung färbt sich durch Einwirkung von Luft besonders in der Wärme leicht braun, und beim Abdampfen bleibt ein braunes Pulver zurück.

Chlor färbt die krystallisirte Brenzgallussäure zuerst roth, dann schwarz; eine Lösung der Säure wird durch Chlor roth gefärbt, wobei

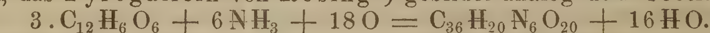
sich zugleich Salzsäure bildet, beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt eine rothe gummiartige Masse.

Brom verwandelt die trockene Säure in ein schweres gelbliches Substitutionsproduct $C_{12} H_3 Br_3 O_6$; dieser Körper scheidet sich aus der alkoholischen Lösnng in schönen hellbraunen Krystallen ab, die $C_{12} H_3 Br_3 O_6 + 2 HO$ sind. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, durch heisses Wasser wird er zum Theil zersetzt. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen ohne Einwirkung auf den Körper, sowie auch trockenes Ammoniakgas; unter Einwirkung von wässerigem Ammoniak soll sich unter Abscheidung von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff eine nicht näher untersuchte Stickstoffverbindung bilden. Die geringsten Mengen von Eisenoxydulsalz färben die Brombrenzgallussäure intensiv blau (Rösing[1]).

Jod ist ohne Wirkung auf Pyrogallussäure; Salpetersäure oxydirt sie leicht zu Oxalsäure unter Bildung von Kohlensäure. — Concentrirte Schwefelsäure scheint die Säure ohne Veränderung zu lösen, verdünnte Säure röthet die Krystalle zuerst, und schwärzt sie dann. Rauchende Schwefelsäure soll eine Sulfosäure bilden (Rösing). — Eine Lösung von saurem chromsauren Kali färbt die Brenzgallussäure braun, ohne Bildung eines Niederschlages. Wird in eine Lösung von Pyrogallussäure in absolutem Alkohol schweflige Säure geleitet, und die Flüssigkeit dann mit Ammoniak versetzt, aber nicht im Ueberschuss, so bleibt beim Verdampfen der Flüssigkeit auf flachen Tellern bei 20⁰ bis 30⁰C. ein fast farbloser Rückstand von unveränderter Säure mit schwefligsaurem Ammoniak. Mit concentrirter Kalilauge gekocht zerfällt Brenzgallussäure in Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Ammoniak wirkt nur bei Gegenwart von Luft auf Pyrogallussäure zersetzend ein; die Lösung färbt sich nach und nach tief braun und es entwickelt sich Kohlensäure (Knop[2]); beim Abdampfen der Lösung bleibt eine schwarze amorphe Masse, deren Formel $= C_{36} H_{20} N_6 O_{20}$ ist, das Pyrogalleïn von Rösing[3]) gebildet analog dem Orceïn:

$$3 . C_{12} H_6 O_6 + 6 NH_3 + 18 O = C_{36} H_{20} N_6 O_{20} + 16 HO.$$



Brenzgallussäure Pyrogalleïn

Das Pyrogalleïn ist in Wasser und Alkohol löslich; die neutralen Lösungen geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge, die aber nicht ohne Zersetzung ausgewaschen werden können.

Beim raschen Erhitzen für sich auf 250⁰ C. zerfällt die Brenzgallussäure in Wasser und in Melangallussäure oder Gallhuminsäure (s. S. Bd. III, S. 258).

Von Acetylchlorid wird Pyrogallussäure schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen; es bildet sich bald eine klare Lösung, welche nach dem Abdampfen krystallinisch erstarrt; wird der Rückstand mit warmem Wasser ausgewaschen, in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser daraus ein krystallinisches Product ab, welches Pyrogallussäure ist, in welchem Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist (57,6 Kohlenstoff auf 5,0 Wasserstoff); der Körper ist schmelzbar und erstarrt krystallinisch, lässt sich sublimiren, ist un-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. XLIV, p. 1149; Chem. Centralbl. 1857, S. 462. — [2]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 737. — [3]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1139; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 258.

löslich in Wasser, löslich in Alkohol, die Lösung ist durchaus neutral und reagirt weder auf Eisenoxydul- noch auf Eisenoxydsalze. Die Lösung des Körpers wird durch Silbersalz nicht gefällt, beim Erwärmen reducirt sich das Silbersalz langsam, aber sogleich schon in der Kälte nach Ammoniakzusatz. Ammoniak und Alkalien verhalten sich gegen dieses Substitutionsproduct der Pyrogallussäure, wie gegen diese selbst, nur tritt die Färbung und Zersetzung nicht so rasch ein (Nachbaur[1]).

Benzoylchlorid wirkt ähnlich auf Pyrogallussäure wie Acetylchlorid, die Reaction ist weniger heftig, das Product (70,8 Kohlenstoff auf 4,4 Wasserstoff) ist eine bräunliche harzartige, nicht krystallinische klebende Masse, die sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst, und sehr wenig veränderlich zu sein scheint (Nachbaur[1]).

Verhalten zu Metalloxyden. Wird eine Lösung von Brenzgallussäure selbst mit sehr wenig Kali, Natron oder Ammoniak versetzt, so färbt sich die alkalisch reagirende Flüssigkeit schnell braun und schwarz; die Färbung tritt an der Oberfläche zuerst auf, und man sieht leicht, dass die Luft hier oxydirend wirkt, aber ungleich rascher als auf die Lösung der reinen Säure. Beim Verdampfen der mit überschüssigem Kali oder Natron versetzten Lösung bleibt eine schwarze, gummige, Kohlensäure und Essigsäure enthaltende Masse zurück.

Wird eine Lösung von Brenzgallussäure zu Kalkmilch getröpfelt, so zeigt sich eine schöne rothe Färbung, die schnell dunkelbraun wird; diese Reaction ist selbst bei einer geringen Spur von Brenzgallussäure deutlich zu erkennen, und daher sehr geeignet, kleine Mengen dieser Säure nachzuweisen. Mit Aetzbaryt zusammengebracht färbt sich die Lösung der Säure dunkelbraun und bald schwarz.

Bei Zusatz von gelöstem schwefelsauren Eisenoxydul zu einer Lösung von Brenzgallussäure erhält man eine tief indigblaue Flüssigkeit, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; enthält das Eisenoxydulsalz auch nur wenig Oxydsalz, so färbt sich die Füssigkeit bald dunkelgrün. Wird zu einer Lösung von Brenzgallussäure eine sehr geringe Menge Eisenoxydsalz gesetzt, so entsteht eine schwarzblaue Färbung (wie bei Gallussäure) dadurch, dass das Metallsalz zu Oxydulsalz reducirt wird; die Lösung enthält dann Eisenoxydulsalz, freie Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure), und eine braune Substanz, entstanden durch Oxydation der Brenzgallussäure; dieser Körper ist frei von Eisen, schmeckt zusammenziehend und fällt die Leimlösung reichlich wie Gerbsäure. Auch bei Zusatz von grösserer Menge Eisenoxydsalz erfolgt diese Reduction und Bildung des braunen Körpers leicht beim Erwärmen ohne Bildung von Kohlensäure. Wird eine Lösung von Brenzgallussäure in der Kälte mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelblichroth; bei Eisenchlorid aber lebhaft roth; ein Niederschlag entsteht hiebei nicht.

Die Brenzgallussäure reducirt das Kupferoxyd in alkalischen Lösungen zu Kupferoxydul wie Krümelzucker.

Aus den Auflösungen von Quecksilber, Silber, Gold und Platin fällt sie die Metalle leicht und vollständig.

Die Brenzgallussäure färbt schon für sich Haut und Haare dauerhaft braun, eine Lösung derselben kann deshalb angewendet werden,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 244.

um graues Haar dauerhaft braun zu färben, nur muss man sich hüten, sie dabei auf die Haut zu bringen; namentlich aber dient sie bei gleichzeitiger Anwendung von Silberlösung zum Färben von Haaren. In grosser Ausdehnung findet diese Säure Anwendung in der Photographie; gemengt mit Kali dient sie nach Liebig's Vorschlag als eudiometrisches Mittel (s. Analyse, gasom. Bd. I, S. 943, und Atmosphäre Bd. II, 1, S. 432).

Fe.

Brenzgallussaure Salze. Die Brenzgallussäure hat keine bestimmt sauren Eigenschaften, man kann sie daher vielleicht richtiger als indifferenten Körper bezeichnen, statt als eigentliche Säure; sie verbindet sich freilich mit einigen Basen, jedoch ohne im geringsten die basischen Eigenschaften aufzuheben, und meistens ohne Abscheidung von Hydratwasser, nach Rösing scheidet das Antimonoxyd jedoch Hydratwasser ab. Nach Stenhouse reagirt eine Lösung von Brenzgallussäure bei Zusatz auch der geringsten Menge von Kali oder Natron alkalisch und färbt sich, so dass demnach keine Verbindung der Säure mit Alkalien existirt. Nach Berzelius und Pelouze erhält man Verbindungen der Säure mit Kali, Natron oder Ammoniak, wenn man deren kohlensaure Salze zu einer concentrirten Lösung der Säure setzt und rasch im Vacuum verdampft. — Die Brenzgallussäure löst nicht die kohlensauren Erden. — Gelöste Brenzgallussäure fällt das weinsaure Antimonoxyd-Kali (brenzgallussaures Antimonoxyd, nach Rösing die einzige beständige Verbindung dieser Säure), sie fällt essigsaures Kupferoxyd braun, der Niederschlag (ein Kupferoxydulsalz nach Berzelius) wird schnell schwarz und löst sich in Wasser; essigsaures Uranoxyd wird braun gefällt; salpetersaures Wismuthoxyd gelb, der Niederschlag bräunt sich bald; Zinnchlorür schlägt die Säure weiss nieder (brenzgallussaures Zinnoxydul). In den meisten dieser Verbindungen ist der einfachste Ausdruck für 1 Aequivalent Brenzgallussäure $= C_6\,H_3\,O_3$. Mit Stearinsäure in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 200° C. erhitzt, bildet sich eine krystallisirbare Verbindung, welche bis jetzt aber nicht von der unveränderten Stearinsäure hat getrennt werden können (Rösing).

Brenzgallussaures Antimonoxyd, $SbO_3 \,.\, C_{12}H_5O_5$, scheidet sich beim Vermischen einer ziemlich concentrirten Lösung der Säure mit einer kochenden Lösung von Brechweinstein bald in weissen perlmutterglänzenden Blättchen ab; man giesst die heisse Lauge ab, da sie beim Erkalten Weinstein abscheiden würde, und wäscht deshalb auch mit heissem Wasser aus. Die Krystalle bei 100° C. getrocknet haben die angegebene Zusammensetzung, sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, sie verändern sich nicht beim Erhitzen auf 130° C. (Rösing).

Brenzgallussaures Bleioxyd: $PbO \,.\, C_6H_3O_3$. Man fällt essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung von Brenzgallussäure, es bildet sich ein weisser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen körnig wird; er wird dann schnell von der Flüssigkeit abgepresst und im Vacuum getrocknet. Der Niederschlag ist weiss, im feuchten Zustande wird er in der Luft schnell braun. Erwärmtes kaustisches Ammoniak entzieht diesem Salz $^2/_3$ seines Gehalts an Säure und hinterlässt ein basi-

sches Salz, welches erst bei 120°C. vollständig trocken wird und dann $3 PbO . C_6 H_3 O_3$ ist (Berzelius, Pelouze).

Saures brenzgallussaures Bleioxyd, $3 PbO . 4 C_6 H_3 O_3$ (oder $PbO . C_8 H_4 O_4$ nach Campbell und Stenhouse), bildet sich, wenn man eine Lösung der Säure zu überschüssigem essigsauren Bleioxyd in der Kälte setzt, der weisse flockige Niederschlag wird möglichst bei Abschluss der Luft abgewaschen, ausgepresst und getrocknet.

Brenzgallussaure Thonerde: $Al_2 O_3 . 3 C_6 H_3 O_3$. Wenn man gelatinöses Thonerdehydrat in Brenzgallussäure löst, so erhält man durch Abdampfen im Vacuum ein krystallisirtes Salz. Es ist leicht in Wasser löslich, die Lösung schmeckt stark zusammenziehend, röthet Lackmus, trübt sich beim Erhitzen, wird beim Erkalten aber wieder klar und fällt Leimlösung. *Fe.*

Brenzguajaksäure s. Guajacylwasserstoff, 1ste Aufl. Bd. III, S. 716.

Brenzharnsäure, syn. mit Cyanursäure.

Brenzharze. Die bei der trockenen Destillation organischer Körper nach den Brenzölen zuletzt übergehenden harzigen Producte, welche beim Abdestilliren des Oels zurückbleiben; sie enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff, nur wenig Sauerstoff, sind dunkel gefärbt, mehr oder weniger hart, bilden einen Hauptbestandtheil des sogenannten Theers und bleiben beim Erhitzen desselben als Pech oder Asphalt (s. d. Art.) zurück. *Fe.*

Brenzhonigsteinsäure, Brenzmellithsäure s. Pyromellithsäure, 1ste Aufl. Bd. VI, S. 711.

Brenzkomensäure s. unter Komensäure, 1ste Aufl. Bd. IV, S. 579.

Brenzlithofellinsäure, syn. mit Pyrolithofellinsäure, s. bei Lithofellinsäure. 1. Aufl. Bd. IV, S. 933.

Brenzmeconsäure, identisch mit Brenzkomensäure, s. d.

Brenzmilchsäure, syn. mit Lactid, s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 758.

Brenzmoringerbsäure. Das Zersetzungsproduct der Moringerbsäure, der Morinsäure und der Rufomorinsäure durch trockene Destillation identisch mit Brenzcatechusäure (s. d. Bd. S. 406, und 1. Aufl., Bd. V, S. 384.

Brenzöle, brenzliche oder empyreumatische Oele, Brandöle; *Olea empyreumatica.* Oelige Producte der trockenen Destillation organischer Körper, Gemenge verschiedener und verschiedenartiger Substanzen. Im weitesten Sinne gehören hier überhaupt alle öligen Zersetzungsproducte organischer Körper durch höhere Temperatur her, wie Benzol, Phenol u. dgl., gewöhnlich bezeichnet man als Brenzöle die weniger untersuchten, meistens gefärbten und riechenden Gemenge ölartiger Körper, welche bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Substanzen erhalten werden.

Beim Erhitzen organischer Körper bis zur Zersetzung gehen zum Theil mit der wässerigen Flüssigkeit, die bald sauer, bald ba-

sisch reagirt, ölige Producte über; die ersten Antheile derselben destilliren oft farblos und dünnflüssig, die folgenden Portionen erscheinen gelb, braun und zuletzt schwarz, und zugleich immer dickflüssiger, so dass der zuletzt destillirende Theil im Halse der Retorte oder im Kühlapparate erstarrt, und erwärmt werden muss, um abzufliessen. Das mehr oder weniger dickflüssige und gefärbte ölige Destillat lässt sich nun leicht von der beigemengten wässerigen Flüssigkeit, doch meistens nicht vollständig scheiden. Wird das rohe Brenzöl für sich destillirt, so geht im Anfang etwas farbloses Oel über, bald kommen aber mit steigender Temperatur mehr gefärbte und weniger dünnflüssige Producte, bis zuletzt eine noch mehr dickflüssige theerartige Masse überdestillirt und Kohle zurückbleibt; oft bilden sich bei höherer Temperatur noch sublimirbare Verbindungen, als Brenzcamphor zuweilen bezeichnet. Durch Destillation mit Wasser lässt sich aus dem Brenzöle meistens dünnflüssiges Oel abscheiden, welches Berzelius früher als Brandöl oder Pyrelaïn zum Unterschied von dem weniger schmelzbaren Pyrostearin bezeichnet, während eine schwarze harzartige Masse, das Brandharz oder Pyrretin, zurückbleibt. Das gewöhnliche Pech ist der Typus von solchem Brandharz.

Die durch wiederholte Destillation für sich oder mit Wasser erhaltenen Brenzöle oder Brandöle sind nun Gemenge verschiedenartiger und je nach den Stoffen, aus welchen sie erhalten wurden, sehr verschiedener Körper. Sie enthalten theils Kohlenwasserstoffe, theils Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff mit wenig Sauerstoff. Enthielten die ursprünglichen Stoffe Stickstoffverbindungen, so finden sich in den Brenzölen auch ölartige basische Verbindungen, wie z. B. Anilin, Picolin, die Pyrrholbasen (s. d. A. und Thieröl) u. s. w., welche Basen wohl mit Chlor, Cyan oder, wenn Schwefel vorhanden war, mit Schwefel verbunden sind. Die flüchtigeren Brenzöle sind dünnflüssig, meistens gelblich, werden durch wiederholte Destillation mit Wasser aber heller und dünnflüssiger; sie haben meistens einen brandigen, lange anhaftenden widrigen Geruch, besonders wenn sie Ammoniakbasen als Schwefelverbindungen enthalten; ihr Geschmack ist scharf brennend unangenehm. Sie sind wenig oder nicht löslich in Wasser, ertheilen demselben aber Geruch und Geschmack; in Alkohol sind sie meistens schwer löslich, dagegen lösen sie sich leicht in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Die Brenzöle zeigen einen sehr verschiedenen, meistens nicht constanten Siedepunkt; die flüchtigeren verdampfen zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, so dass diese mit dem Dampf derselben gemengt beim Ausströmen aus einer feinen Oeffnung sich anzünden lässt. Die Oele sind meistens leicht entzündlich, und brennen auch ohne Docht mit heller russender Flamme.

Die meisten Brenzöle färben sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und werden zugleich dickflüssiger, so dass manche sich allmälig selbst in ein schwarzes Harz verwandeln. Bei verschiedenen Oelen findet diese Zersetzung schnell statt beim Schütteln mit gelöstem schwefelsauren Eisenoxyd, welches dabei zu Oxydulsalz reducirt wird. Salpetersäure zersetzt und verharzt diese Oele; concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit einzelnen derselben zu gepaarten Säuren, und scheidet einzelne flüchtige Kohlenwasserstoffe reiner ab (z. B. aus Bernsteinöl). Alkalien lösen einzeln Brenzöle, Ammoniak giebt damit beim Schütteln eine emulsionähnliche Flüssigkeit.

Die Brenzöle werden aus sehr verschiedenen Substanzen dargestellt; in älteren Zeiten waren schon einzelne Brenzöle bekannt und zum Theil in der Medicin gebräuchlich, welche durch trockene Destillation erhalten werden; so das aus Wachs dargestellte Wachsöl (*Oleum cerae*), das Brenzöl von fetten Oelen (das sogen. Philosophenöl. *Ol. philosophorum*), das brenzliche Weinsteinöl, das Bernsteinöl (*Ol. succini*), namentlich das empyreumatische Knochenöl oder Hirschhornöl (*Ol. animale foetidum*, s. *Ol. cornu cervi*), welches gereinigt als Dippel's Thieröl (*Ol. animale Dippelii*) bezeichnet wurde. Diese aus thierischen Stoffen erhaltenen Oele enthalten nun auch Ammoniakbasen, die ihnen durch Säure entzogen werden können. Aus dem Theer von Holz, Torf, Braunkohlen und Steinkohlen so wie aus dem Theer von bituminösen Schiefern u. dgl. können durch fractionirte Destillation Brenzöle von verschiedener Flüchtigkeit und verschiedenem specifischen Gewicht erhalten werden, die in neuester Zeit namentlich zur Beleuchtung vielfach verwendet und zu diesem Zwecke unter sehr verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden, als Mineral- oder Schieferöl, als Photogen, Hydrocarbür, Solaröl u. s. w. Das Steinöl und das aus dem Asphalt durch Destillation abgeschiedene Petrolen sind Körper, die sich in ihren Eigenschaften den Brenzölen im Wesentlichen anschliessen.

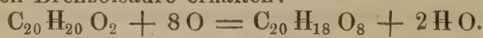
Da die aus verschiedenen Stoffen erhaltenen Brenzöle sehr verschiedene Bestandtheile enthalten, so muss auf die einzelnen betreffenden Artikel verwiesen werden (s. Asphalt, Bd. II, 1, S. 389; Beleuchtung (a. a. O. S. 799); Bernsteinöl (a. a. O. S. 978); ferner Holztheer, Steinkohlentheer, Braunkohlen- und Torftheer, Wachsöl, Thieröl. *Fe.*

Brenzölsäure; Fettsäure, Pyroleïnsäure, Sebacylsäure, Sebacinsäure (Ipomsäure von Mayer), *Acidum sebacicum*, s. *pyroleïcum*, *Acide sebacique* s. *pyroleïque*. Eine flüchtige stickstofffreie organische Säure, der Benzoësäure ähnlich. Die einfachste Formel des Säurehydrats ist $C_{10}H_9O_4$; die Säure ist aber unzweifelhaft zweibasisch, und kann dann bezeichnet werden $= 2HO . C_{20}H_{16}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$; sie gehört in die mit der Oxalsäure beginnende homologe Reihe der zweibasischen Säuren, $2HO . C_nH_{n-4}O_6$. Die Brenzölsäure hat die gleiche Zusammensetzung mit der von Mayer [1]) durch Erhitzen von Rhodeoretin, Rhodeoretinsäure oder Rhodeoretinölsäure mit Salpetersäure dargestellten Ipomsäure, beide Säuren zeigen auch so gleiche Eigenschaften und gleiches Verhalten, dass man sie unzweifelhaft für identisch nehmen müsste, wenn nicht der Schmelzpunkt der Ipomsäure bei 104° C. gefunden wäre (die Fettsäure schmilzt bei 127° C.); einstweilen kann daher die Identität beider Säuren nicht unbestritten angenommen werden.

Die Brenzölsäure ward zuerst von Thénard [2]) beobachtet; sie erhielt den Namen „Fettsäure", weil sie durch trockene Destillation von Fetten erhalten wird; dieser Name ist aber zur Bezeichnung einer einzelnen Säure unpassend, weil er einer ganzen Classe von eigenthümlichen Säuren zukommt. Berzelius hielt diese Säure für verun-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 121; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1852. S. 636. — [2]) Annal. de chim. T. XXXIX, p. 193.

reinigte Benzoësäure, da sie mit dieser grosse Aehnlichkeit hat; spätere Untersuchungen von Dumas und Péligot[1]) stellten ihre Eigenthümlichkeit und ihre Zusammensetzung fest; Redtenbacher[2]) bestätigte diese und zeigte, dass diese Säure neben einigen flüchtigen Fettsäuren, Capronsäure, Caprinsäure u. a. durch trockene Destillation von Oleïn und Oelsäure entstehe, so dass die Bildung dieser Sebacinsäure als ein Beweis der Gegenwart von Oleïn oder Oleïnsäure angesehen werden konnte, wodurch z. B. die Gegenwart solcher Fette in verfälschtem Wachs oder Wallrath nachzuweisen möglich ist. Danach hatte diese Säure den Namen Brenzölsäure oder Pyroleïnsäure erhalten. Bouis[3]) hat endlich gezeigt, dass sie in besonders reichlicher Menge unter gewissen Umständen bei Zersetzung der Ricinölsäure durch Erhitzen aus Alkalien erhalten wird. Nach Wagner[4]) bildet sie sich bei der Oxydation von Caprinsäure oder Caprinaldehyd (Rautenöl) mit Salpetersäure; wird Rautenöl längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so bilden sich zwei Schichten; aus der unteren schwereren wird durch Eindampfen und Umkrystallisiren Brenzölsäure erhalten:



$$\underbrace{C_{20}H_{20}O_2}_{\text{Caprinaldehyd}} + 8\,O = \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Brenzölsäure}} + 2\,HO.$$

Man stellt gewöhnlich die Brenzölsäure dar aus Fetten oder Fettsäuren, die reich an Oleïn oder Oelsäure sind, besonders passend ist die bei Fabrication der Stearinkerzen abfallende unreine Oelsäure. Nachdem sie der trockenen Destillation unterworfen ist, wird das Destillat mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit siedend filtrirt; das Filtrat erstarrt beim Erkalten gewöhnlich zu einem Brei von krystallisirter Brenzölsäure; die Mutterlauge wird abgepresst; und nach Zusatz von etwas Wasser wiederholt zum Auskochen des Destillats verwendet, so lange sich aus dem Filtrat noch Krystalle abscheiden; die erkaltete, von den Krystallen abgepresste Mutterlauge enthält nur geringe Mengen von Fettsäure, so dass es nicht der Mühe lohnt, sie abzudampfen. Die unreinen Krystalle werden in Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Kali, aber mit Vermeidung eines Ueberschusses, gelöst, die Flüsssigkeit wird mit Blutkohle behandelt, und nachdem sie entfärbt ist, wird das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit absolutem Alkohol ausgezogen, um die Salze der beigemengten flüchtigen Fettsäuren zu lösen. Das in Alkohol unlösliche Salz wird dann in siedendem Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wo beim Erkalten die reine Brenzölsäure sich in Krystallen abscheidet.

Die unreine Sebacinsäure lässt sich auch so reinigen, dass man sie mit der fünf- bis sechsfachen Menge Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt, dann eine grosse Menge von kochendem Wasser zusetzt und nun erkalten lässt, worauf die Säure sich in rein weissen Krystallen abscheidet (Schlieper).

Die Ausbeute ist hier immer unbedeutend, ungleich ergiebiger

---

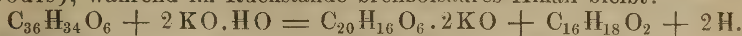
[1]) Annal. de chim. et phys. [2] T. LVII, p. 332; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 73. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 188.

[3]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 141; T. XLI, p. 603; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 303; Bd. XCVII, S. 34; Journ. f. prakt. Chem., Bd. LIV, S. 46; Bd. LXVII, S. 239; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 445, 1855, S. 512.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 435; Pharm. Centralbl. 1853, S. 89.

ist die Darstellung der Pyroleïnsäure aus Ricinölsäure, dessen Glycerid den Hauptbestandtheil des Ricinusöls ausmacht, weshalb man dieses anwendet. Das Oel wird mit Kali oder Natronhydrat verseift, und die Seife mit überschüssigem Alkali gemengt in nicht zu grossen Portionen rasch bis zum Schmelzen des Alkalihydrats erhitzt; es entweicht Wasserstoff und eine flüchtige Flüssigkeit destillirt über (Caprylalkohol nach Bouis), während im Rückstande brenzölsaures Alkali bleibt:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2\,KO.HO = \underbrace{C_{20}H_{16}O_6.2\,KO}_{\text{Brenzölsaures Kali}} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol}} + 2\,H.$$



Nach Bouis ist es wesentlich, nicht zu langsam zu erhitzen, indem sonst, wenn die Temperatur nicht über 225° bis 230° C. steigt, neben Caprylaldehyd eine andere Säure ($C_{20}H_{18}O_4$) entsteht, und dann sich weder Wasserstoffgas entwickelt, noch Brenzölsäure bildet.

Das im Rückstande bleidende brenzölsaure Alkali wird durch überschüssige Salzsäure zerlegt, und die beim Erkalten des siedenden Filtrats sich abscheidenden Krystalle werden nach der angegebenen Weise gereinigt.

Die Brenzölsäure krystallisirt in feinen weissen perlmutterglänzenden, sehr leichten Blättchen oder Nadeln, im Ansehen der Benzoësäure auffallend ähnlich; die Krystalle sind geruchlos, schmecken aber stechend und schwach sauer; sie lösen sich nur wenig in kaltem, aber sehr leicht in siedendem Wasser, so wie in Alkohol in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Die concentrirte wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Die Säure verliert bei 100° C. nichts am Gewicht, sie schmilzt bei 127° C. (Ipomsäure bei 104° C.,) und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische Masse von 1,132 specif. Gewicht. Sie sublimirt bei höherer Temperatur; die Dämpfe riechen eigenthümlich stechend, der Benzoësäure ähnlich, aber auch an Fettdämpfe erinnernd; sie reizen zum Husten und wirken kratzend im Halse, wie es auch die Fettdämpfe thun. An der Luft erhitzt, brennen die Dämpfe der Brenzölsäure mit Flamme.

Die Brenzölsäure ist sehr beständig, sie wird durch Säuren und Basen nicht leicht zersetzt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Chlor wirkt nur im directen Sonnenlicht, und zwar langsam zersetzend auf Brenzölsäure ein; bei fortgesetzter Einwirkung bilden sich hier zwei Substitutionsproducte, teigartige gelbe Körper, deren Zusammensetzung $= C_{20}H_{17}ClO_8$ und $C_{20}H_{16}Cl_2O_8$. Eine nähere Beschreibung über Bildung, Eigenschaften und Trennung dieser beiden Säuren ist nicht gegeben (Carlet[1]).

Salpetersäure zersetzt die Brenzölsäure beim Kochen nur sehr langsam, wie aus der Reinigungsmethode mit dieser Säure sich ergiebt; nur bei längere Zeit fortgesetztem Kochen findet eine bemerkbare Zersetzung statt; zur vollständigen Oxydation von 50 Grm. Fettsäure sind mindestens 8 bis 10 Tage fortgesetzten Erhitzens (mit im Ganzen 2 bis $2^1/_2$ Kilogrm. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht) erforderlich, wobei die überdestillirende Säure von Zeit zu Zeit zurückgegossen und die zersetzte Säure ersetzt werden muss. Nach Schlieper bildet sich bei dieser Oxydation Brenzweinsäure. Carlet[2]) fand, dass hierbei Bernsteinsäure entsteht; nach Arppe[3]) bildet sich neben Bernstein-

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 128; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 181; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 429. — [2]) A. a. O.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 242; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 370; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 468.

säure ($C_8 H_6 O_8$) noch eine andere Säure, die Oxypyroleïnsäure, welche letztere die empirische Formel $C_7 H_6 O_5$ hat; sie ist aber wahrscheinlich zweibasisch und ihre Formel dann $2 HO . C_{14} H_{10} O_8$.

Ausser diesen beiden Producten konnte eine weitere Säure nicht erhalten werden, namentlich keine Brenzweinsäure, und Arppe vermuthet deshalb, dass das von Schlieper für Brenzweinsäure (s. d. Art.) gehaltene Product ein Gemenge war von Bernsteinsäure und Oxypyroleïnsäure, welches in Zusammensetzung und Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit der Brenzweinsäure hat; dieses Gemenge lässt sich auch sublimiren, was Schlieper auch von der aus Fettsäure dargestellten Brenzweinsäure angiebt, während die aus Weinstein dargestellte Brenzweinsäure nicht sublimirt, sondern destillirt (Arppe).

Zur Darstellung der Oxypyroleïnsäure wird die bei Oxydation der Brenzölsäure durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit unter wiederholtem Zusatz von Wasser im Wasserbade langsam abgedampft; es scheidet sich beim Stehen der concentrirten Flüssigkeit eine körnig-krystallinische Substanz ab, deren Lösung beim Umkrystallisiren erst nach wiederholter ähnlichen Behandlung reine Bernsteinsäure liefert.

Die von der erwähnten körnig-krystallinischen Masse abgegossene Mutterlauge, so wie die beim Umkrystallisiren der Masse zuerst anschiessenden Krystallisationen werden zusammen aus Alkohol umkrystallisirt; die Krystalle werden getrocknet und in einem Sublimationsgefäss längere Zeit auf etwa 170° C. erhitzt, wobei Bernsteinsäureanhydrid sich verflüchtigt, während unreine Oxypyroleïnsäure zurückbleibt. Dieser Rückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, die Krystalle werden wieder bis zum Sublimiren erhitzt, so lange sich noch Bernsteinsäure verflüchtigt. Endlich wird der nicht sublimirte Rückstand in kochendem Wasser gelöst, filtrirt, mit Thierkohle entfärbt, die beim Abdampfen erhaltenen Krystalle werden endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die reine Oxypyroleïnsäure bildet farblose, durchsichtige, ziemlich grosse und spröde schiefwinkelige Blättchen oder krystallinische kugelförmige Massen; sie schmeckt schwach sauer, röthet jedoch deutlich Lackmus; sie löst sich bei 20° C. in 42 Thln. Wasser, leichter bei höherer Temperatur; sie krystallisirt leicht beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung; beim Abdampfen verdünnter Lösungen efflorescirt sie stark. Die Oxypyroleïnsäure schmilzt bei 130° C., etwas über 150° C. färbt sie sich schon braun, und stärker erhitzt, giebt sie ranzig riechende, aber nicht zum Husten reizende Dämpfe (bei Gegenwart auch nur von wenig Bernsteinsäure zeigt sich dagegen die letztere Eigenschaft deutlich); in einem Destillationsapparat erhitzt, wird ein beim Erkalten krystallisirendes Destillat erhalten, das nicht näher untersucht ist.

Die Oxypyroleïnsäure verbindet sich direct mit Basen und zersetzt leicht die kohlensauren Salze; die neutralen Salze haben wahrscheinlich die Formel $2 RO . C_{14} H_{10} O_8$. Die Salze sind noch nicht rein dargestellt, wie es scheint, und nur unvollständig untersucht. Die oxypyroleïnsauren Alkalien sind in Wasser löslich, sie geben in neutralen Lösungen mit Eisenchlorid einen gelbrothen Niederschlag. Der oxypyroleïnsaure Baryt ist ein krystallisirbares, nicht schwer lösliches Salz. Das Natronsalz krystallisirt in Nadeln; es verliert bei

100°C. 23,7 Thle. Wasser. Im Silbersalz wurden 57,0 Proc. Silber gefunden, während nach der Rechnung 55,4 Proc. darin enthalten sein sollten.

Ein flüssiges neutrales Fett, wahrscheinlich Pyroleïn mit Chlorhydrin gemengt, bildet sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Brenzölsäure mit Salzsäuregas; nachdem es bei 120° C. vollständig getrocknet ist, krystallisirt ein Theil des Fettes beim längeren Stehen.

Mit Glycerin ($2\, C_6 H_8 O_6$) auf 200° C. erhitzt verbindet das Brenzölsäurehydrat ($C_{20} H_{18} O_8$) sich unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser (4 HO) damit zu einem neutralen krystallisirbaren Fett, dem Pyroleïn oder Sebin $= C_{32} H_{30} O_{16}$ (Berthelot[1]).

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die Brenzölsäure unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt, während eine für sich flüchtige nicht näher untersuchte Säure mit dem Alkali verbunden bleibt (Gerhardt).

Bouis ist der Ansicht, dass die Brenzölsäure, da sie leicht brennbar ist und einen hohen Schmelzpunkt hat, sehr zweckmässig als Zusatz zu leichter schmelzbaren Fetten dienen könnte zur Darstellung von weniger leicht schmelzbaren Kerzen u. dgl.; natürlich kann erst von einer solchen technischen Verwendung die Rede sein, wenn es gelingt, die Brenzölsäure in hinreichender Menge zu einem wohlfeilen Preise darzustellen.

Fe.

Brenzölsaure Salze. Fettsaure, pyroleïnsaure, sebacylsaure oder sebacinsaure Salze; *Sebates*, *Pyroleates*. Die Brenzölsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet neutrale Salze, $2\, RO . C_{20} H_{16} O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20} H_{16} O_4 \\ 2\, R \end{matrix}\right\} O_4$, und saure Salze, $\left.\begin{matrix} RO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{20} H_{16} O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20} H_{16} O_4 \\ R . H \end{matrix}\right\} O_4$. Die brenzölsauren Alkalien sind leichtlöslich, die Salze der Erdalkalien schwerlöslich in Wasser; die übrigen Salze sind darin unlöslich. Die löslichen Salze lassen sich direct aus Brenzölsäure und den betreffenden Basen oder deren kohlensauren Salzen darstellen, die unlöslichen Salze werden durch doppelte Zersetzung mittelst Fällung erhalten. Die neutralen brenzölsauren Salze sind beständig; die sauren Salze zerfallen, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, leicht in freie Säure und neutrales Salz.

Brenzölsaures Aethyloxyd: $2\, C_4 H_5 O . C_{20} H_{16} O_6$. Diese Verbindung wird dargestellt durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mittelst Salzsäuregas; die Flüssigkeit wird zuerst gelinde erwärmt zur Entfernung eines Theils der Salzsäure, des Chloräthyls u. s. w., dann mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron abgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Der Brenzöläther ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmen melonenartigem Geruch, sie erstarrt unter — 9° C. krystallinisch, sie ist leichter als Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie siedet bei 308° C. und destillirt unverändert über.

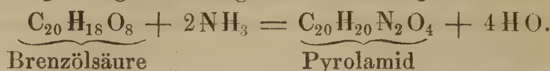
Wird der brenzölsaure Aether in wenig Alkohol gelöst und mit starkem wässerigen Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so findet im Laufe mehrerer Wochen eine Zersetzung statt, es bildet sich ein Pyrolamid und eine Pyrolaminsäure (Rowney[2]).

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 293; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1853, S. 455.

[2]) Chem. Soc. Qu. J. T. IV, p. 334; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 123; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1851, S. 450; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 325.

Das Pyrolamid, Sebamid oder Fettamid (von Rowney) ist von Rowney zuerst dargestellt. Seine Formel ist $C_{20}H_{20}N_2O_4$ (bei 100° C. getrocknet) oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}O_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$; es ist ein primäres Biamid. Seine Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:



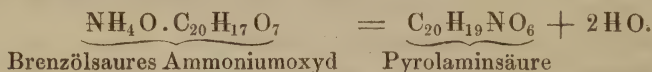
$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Brenzölsäure}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{20}H_{20}N_2O_4}_{\text{Pyrolamid}} + 4HO.$$

Es enthält die Elemente des neutralen Ammoniumoxydsalzes minus 4 HO. Dieses Amid scheidet sich beim Stehen des Gemenges von Aether mit Ammoniak als eine körnige Masse aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt wird.

Das Sebamid bildet weisse Körnchen, aus Alkohol krystallisiren mikroskopische Krystallnadeln; es ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser; es löst sich wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Alkohol; die Lösungen sind neutral.

Das Sebamid ist fast unlöslich in wässerigem Ammoniak. Kalilauge zersetzt es nicht in der Kälte, aber leicht beim Sieden in Brenzölsäure und Ammoniak; durch längeres Erhitzen mit Wasser geht es in pyrolaminsaures Ammoniak über.

Die Pyrolaminsäure oder Sebaminsäure, Fettaminsäure von Rowney, bildet sich gleichzeitig neben dem Amid; seine Formel ist $C_{20}H_{19}NO_6$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2.C_{20}H_{16}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$. Es enthält die Elemente des sauren Salzes minus 2 HO:



$$\underbrace{NH_4O.C_{20}H_{17}O_7}_{\text{Brenzölsaures Ammoniumoxyd}} = \underbrace{C_{20}H_{19}NO_6}_{\text{Pyrolaminsäure}} + 2HO.$$

Die Pyrolaminsäure ist in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich das Amid abgesetzt hatte. Diese Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, der reichliche Niederschlag nach dem Abwaschen mit wenig Wasser in wässerigem Ammoniak gelöst, um etwas Sebamid abzuscheiden, nochmals mit Salzsäure gefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die Pyrolaminsäure krystallisirt aus Wasser in rundlichen Körnern, sie ist kaum löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol. Die Lösung reagirt sauer. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird sie zersetzt, es bildet sich Brenzölsäure und Ammoniak.

Die Pyrolaminsäure bildet mit Ammoniak ein leicht lösliches Salz; die neutrale Lösung fällt nicht die Erdalkalisalze; sie fällt essigsaures Blei weiss, und ebenso das salpetersaure Silberoxyd, das Silbersalz ist in freier Salpetersäure wie in freiem Ammoniak leicht löslich.

Brenzölsaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, trocken wie gelöst verliert das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht Ammoniak und geht in saures Salz über. Dieses, $NH_4O.HO.C_{20}H_{16}O_6$, krystallisirt in federartigen Krystallen; es ist weniger leicht löslich in Wasser als das neutrale Salz, und kaum löslich in Alkohol.

Brenzölsaures Bleioxyd, $2PbO.C_{20}H_{16}O_6$, wird durch Fällen

von essigsaurem Blei mit fettsaurem Alkali dargestellt; es ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Wässeriges Ammoniak entzieht dem Salz einen Theil der Säure unter Zurücklassung eines basischen Salzes.

Brenzölsaures Eisenoxyd wird durch doppelte Zersetzung aus neutralen Salzen als ein fleischrother Niederschlag erhalten; es ist unlöslich in Wasser, schmilzt in der Wärme und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen.

Kohlensaures Ammoniak löst in der Wärme einen Theil des Salzes mit rother Farbe, während ein sehr basisches Salz ungelöst zurückbleibt.

Brenzölsaures Kali, $2KO.C_{20}H_{16}O_6$, durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in warzenförmigen Massen; es ist sehr leicht löslich in Wasser, löst sich aber schwierig in absolutem Alkohol; es zerfliesst nicht in der Luft.

Ein saures Salz ist nicht dargestellt.

Brenzölsaurer Kalk: $2CaO.C_{20}H_{16}O_6$ (bei 100° C. getrocknet). Das Salz wird aus concentrirten Lösungen durch doppelte Zersetzung als ein weisser Niederschlag erhalten; aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten in weissen glänzenden schuppigen Krystallen ab. Das Salz ist sehr wenig löslich in Wasser. Beim Erhitzen wird es zersetzt; es destillirt ein ölartiges Product über, welches bei der fractionirten Rectification einen von 80° C. bis über 200° C. steigenden Siedpunkt zeigt; das zwischen 80° und 90° C. übergehende Destillat scheint hauptsächlich Propylaldehyd zu enthalten, zwischen 90° und 150° C. gehen nur wenige Tropfen über, und das zwischen 150° und 160° C. erhaltene Destillat scheint vorzüglich Oenanthol zu sein (Calvi[1]). Petersen[2]) fand, dass die bei der Destillation von fettsaurem Kalk mit überschüssigem Kalk erhaltenen Oele allerdings die genannten Aldehyde enthalten, aber nur in geringer Menge, denn die zwischen 90° und 160° C. erhaltenen Destillate enthielten nur 3,4 bis 4,0 Proc. Sauerstoff. Der grössere Theil des Oels besteht aus Kohlenwasserstoffen; er fand etwas Benzol. Gegen Ende der Destillation von fettsaurem Kalk geht ein fester Kohlenwasserstoff über Sebacin $= C_{20}H_{18}$, der geruchlos und geschmacklos, und leichter als Wasser ist, bei 55° C. schmilzt, sich aber erst über 300° C. verflüchtigt.

Brenzölsaures Kupferoxyd wird bei nicht zu verdünnten Lösungen durch doppelte Zersetzung als bläulich grüner Niederschlag erhalten; aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten eine Kruste von grünen Krystallkörnern auf der Oberfläche ab. Das Salz schmilzt beim Erhitzen.

Brenzölsaures Methyloxyd: $2C_2H_3O.C_{20}H_{16}O_6$. Zur Darstellung dieses Aethers löst man Brenzölsäure in concentrirter Schwefelsäure, was, ohne dass die Masse sich erhitzt, leicht stattfindet; hierauf wird Holzgeist allmälig zugesetzt unter Vermeidung einer zu starken Erhitzung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann der Methyläther ab; durch Abwaschen mit alkalischem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird er rein erhalten. Das brenzölsaure Methyloxyd bildet na-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 110; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1854, S. 394.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 184.

delförmige farblose Krystalle, von schwachem Geruch, die bei 25°,5 C. schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren; die Krystalle sind schwerer als Wasser, der geschmolzene Methyläther schwimmt auf Wasser. Er siedet bei 285°C. Durch Kochen mit Kali wird er zersetzt. Wässeriges Ammoniak verwandelt ihn in Pyrolamid und Pyrolaminsäure (Carles).

Brenzölsaures Natron ist krystallisirbar dem Kalisalz ähnlich, aber etwas leichter löslich als dieses.

Brenzölsaures Quecksilberoxydul wird aus salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Fällen mittelst der freien Säure oder des Ammoniaksalzes als weisser Niederschlag erhalten.

Brenzölsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_{20}H_{16}O_6$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten; es ist kaum in Wasser löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz, es bildet sich ein weisses der Fettsäure ähnliches Sublimat und metallisches Silber bleibt zurück. *Fe.*

Brenzolivilsäure. Pyrolivilsäure. Ein Zersetzungsproduct des Olivils von Sobrero [1]), durch trockene Destillation erhalten. Formel $= C_{20}H_{13}O_5$ oder $HO\,.\,C_{20}H_{12}O_4$. Zur Darstellung der Brenzolivilsäure wird reines trockenes Olivil in einer zu $^1/_3$ damit angefüllten Retorte erhitzt, wobei Wasser und Pyrolivilsäure übergehen; die Destillation wird am besten unterbrochen, wenn der Rückstand eine schwarze und klebrige Masse bildet und sich aufzublähen beginnt. Das Destillat enthält neben Wasser die Brenzolivilsäure; um sie zu reinigen und wasserfrei zu erhalten, wird sie in Aether gelöst und dann in einem Strom von Kohlensäure rectificirt. Die Säure ist eine ölartige, im reinen Zustande farblose, gewöhnlich braungefärbte Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von angenehmem Geruch und Geschmack, dem Gewürznelkenöl ähnlich. Sie löst sich wenig in Wasser, doch nimmt dies dadurch saure Reaction an; sie ist leicht löslich in Alkohol oder Aether und siedet über 200°C.; die Säure färbt sich an der Luft bald braun oder roth; Salpetersäure bildet Pikrinsäure und eine harzartige Masse. Die Säure löst sich vollständig in Kalilauge, diese Lösung schwärzt sich bald an der Luft unter Abscheidung von Kohle (?). Sie löst Chlorcalcium und lässt sich nicht rein davon trennen, kann deshalb nicht dadurch getrocknet werden. Salpetersaures Silberoxyd wird augenblicklich dadurch reducirt.

Brenzolivilsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{20}H_{12}O_4$ oder $PbO\,.\,C_{20}H_{12}O_4 + PbO$, wird durch Fällung einer weingeistigen Lösung der Säure mit Bleiessig erhalten; der weisse Niederschlag ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Weingeist; bei 100°C. wird er weich und ist dann nach dem Erkalten hart und spröde. Die Brenzolivilsäure hat in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der Nelkensäure, und hat auch dieselbe Zusammensetzung, welche Dumas für diese fand; nach den Analysen von Böckmann, Ettling, Stenhouse und Calvi enthält diese jedoch 2 bis 3 Proc. Kohlenstoff mehr, und ihre Formel ist, nach Gerhardt, daher $C_{20}H_{12}O_4$, wonach sie die Elemente von 1 Aeq. HO weniger enthält, als die Brenzolivilsäure nach Sobrero. Beide Säuren unterscheiden sich dann

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 86.

weiter durch ihr Verhalten gegen Kali, mit dem die Nelkensäure ein krystallisirbares Salz bildet, während die Pyrolivilsäure dadurch zersetzt wird. *Fe.*

Brenzricinsäure, syn. **Pyroricinsäure**, s. Ricinusöl, 1ste Aufl. Bd. VI, S. 866.

Brenzsäuren; Brenzliche Säuren; Pyrogensäuren; *Acida pyrogenia; Acides pyrogènes.* Eigenthümliche Säuren, welche durch trockene Destillation anderer organischer Verbindungen, namentlich der Säuren bei nicht zu hoher Temperatur entstehen, wobei die letzteren sich häufig geradeauf spalten in die neue Säure, und in Kohlensäure oder Wasser, oder es entstehen neben der Brenzsäure gleichzeitig die beiden genannten Körper. Schon Scheele bemerkte, dass bei der trockenen Destillation von Gallussäure neben anderen Producten eine Brenzsäure, die Brenzgallussäure oder Pyrogallussäure entstehe. Pelouze[1]) zeigte zuerst den Zusammenhang, der zwischen der ursprünglichen Säure und der davon derivirenden Brenzsäure stattfinde. Früher bezeichnete man allgemein als brenzliche Säure die bei der trockenen Destillation organischer Körper entstehende saure Flüssigkeit, welche meistens Essigsäure enthält, und zugleich durch ölige brenzliche Producte braun gefärbt und von eigenthümlichem Geruch erscheint.

Die Krystallwasser enthaltenden organischen Säuren verlieren dasselbe beim Erhitzen auf 100° C. meistens ohne weitere Zersetzung; stärker erhitzt, verlieren sie basisches Wasser und gehen entweder in Anhydride oder in mit diesen isomere Brenzsäuren über; so giebt die Weinsäure ($2\,HO\,.\,C_8\,H_4\,O_{10}$) beim Erhitzen auf 180° C. die Tartrelsäure ($C_8H_4O_{10}$ oder $HO\,.\,C_8H_3O_9$); die Aepfelsäure ($2\,HO\,.\,C_8\,H_4\,O_8$) giebt die Maleïnsäure ($2\,HO\,.\,C_8\,H_2\,O_6$) und Fumarsäure ($HO\,.\,C_4\,HO_3$); aus der Citronsäure ($3\,HO\,.\,C_{12}\,H_5\,O_{11}$) entsteht die Aconitsäure ($3\,HO\,.\,C_{12}\,H_3\,O_9$).

Beim Erhitzen über 200° C. entstehen aus manchen organischen Säuren Brenzsäuren, indem die Elemente der Kohlensäure allein, oder was meistens der Fall ist, gleichzeitig die des Wassers austreten. Je zusammengesetzter die Säuren sind, je mehr Atome sie enthalten, desto leichter werden sie sich in der Hitze im Allgemeinen zersetzen und desto eher Brenzsäure bilden. Diese Pyrogensäuren sind zum Theil flüchtig, und destilliren dann oder sublimiren, theils sind sie wenig flüchtig und bleiben dann im Rückstand. Manche Brenzsäuren werden durch stärkeres Erhitzen weiter zersetzt, theils geben sie beim weiteren Erhitzen neue Brenzsäuren entweder unter Abscheidung der Elemente von Kohlensäure und Wasser, oder unter weiter greifender Zersetzung und theilweiser Verkohlung. Da die organischen Verbindungen schlechte Wärmeleiter sind, so können besonders beim raschen Erhitzen aus einer Säure gleichzeitig die verschiedenen Brenzsäuren entstehen, so aus Gallussäure die Pyro- und die Metagallussäure.

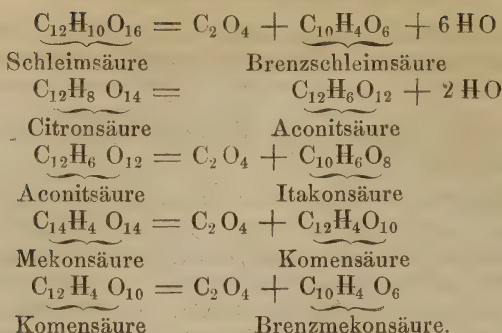
Als Beispiele der Bildungsweise von Brenzsäuren mögen folgende Gleichungen dienen:

$$\underbrace{C_8\,H_6\,O_{12}}_{\text{Weinsäure}} = C_2\,O_4 + \underbrace{C_6\,H_4\,O_6}_{\text{Brenzweinsäure}} + 2\,HO$$



Weinsäure Brenzweinsäure

[1]) Journ. de chim. méd. T. X, p. 129; Pogg. Annal. T. XXXI, S. 212; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, 271.



$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{16}}_{\text{Schleimsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Brenzschleimsäure}} + 6\,HO$$

$$\underbrace{C_{12}H_8\,O_{14}}_{\text{Citronsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{C_{12}H_6\,O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Itakonsäure}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_4\,O_{14}}_{\text{Mekonsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_4\,O_{10}}_{\text{Komensäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_4\,O_6}_{\text{Brenzmekonsäure.}}$$

Die Brenzsäuren unterscheiden sich von den Stammsäuren hiernach hinsichtlich der Zusammensetzung vielfach darin, dass sie die Elemente von Wasser oder Kohlensäure oder von beiden weniger enthalten, als jene; sie in die ursprünglichen Säuren zurückzuführen durch Aufnahme von Wasser oder Kohlensäure, ist bei den eigentlichen Brenzsäuren noch nicht gelungen.

Die Brenzsäuren enthalten eine geringere Anzahl von Atomen als die Stammsäure, und haben also ein kleineres Atomgewicht. Sie entstehen hauptsächlich aus mehrbasischen Säuren, die einbasischen Säuren sind meistens unzersetzt flüchtig, wie die Essigsäure u. a., oder sie geben hinreichend stark erhitzt neben Kohlensäure nicht saure Producte; die zweibasischen Säuren bilden dagegen häufig 2 At. Kohlensäure und 1 At. einer einbasischen Brenzsäure; wird nur Wasser abgeschieden bei Bildung der Brenzsäure, so kann aus 1 At. einer zweibasischen Säure entweder 1 At. einer zweibasischen oder 1 oder 2 At. einer einbasischen Säure entstehen [Aepfelsäure, $2\,HO \,.\, C_8H_4O_8$, giebt 1 At. Maleïnsäure, $2\,HO \,.\, C_8H_2O_6$, oder 2 At. Fumarsäure $2 \,.\, (HO \,.\, C_4HO_3)$].

Aus einer dreibasischen Säure entsteht neben Kohlensäure eine zweibasische oder eine einbasische Säure, so aus Mekonsäure ($3\,HO \,.\, C_{14}HO_{11}$), Komensäure ($2\,HO \,.\, C_{12}H_2O_8$) oder Brenzmekonsäure ($HO \,.\, C_{10}H_3O_5$). Wird allein Wasser ausgeschieden, so kann die dreibasische Säure auch wieder eine dreibasische Brenzsäure geben; die Citronsäure ($3\,HO \,.\, C_{12}H_5O_{11}$) giebt Aconitsäure ($3\,HO \,.\, C_{12}H_3O_9$).

Fe.

Brenzschleimsäure. Brenzliche Schleimsäure, Pyroschleimsäure; *Acide pyromucique.* — Diese Säure entsteht bei der trockenen Destillation von Schleimsäure; Formel des Hydrats = $HO \,.\, C_{10}H_3O_5$.

Die Brenzschleimsäure entsteht aus der Schleimsäure durch trockene Destillation neben brenzlichem Oel und Wasser; sie wird dabei als ein weisses krystallinisches Sublimat erhalten. Dieses Sublimat war schon (1780) von Scheele beobachtet, wurde aber für Benzoësäure gehalten, bis (1818) Houton Labillardière [1]) bewies, dass die Säure eine eigenthümliche sei; ihre Zusammensetzung und Eigenschaften wurden dann von Boussingault [2]) u. Malaguti [3]) festgestellt. Die Pyro-

---

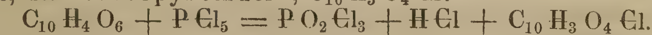
[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 365. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVIII, p. 106. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 200; T. LXIV, p. 279; T. LXX, p. 371.

schleimsäure ist isomer mit der Pyromekonsäure, aber nicht identisch mit derselben; sie unterscheidet sich wesentlich in Eigenschaften und Reactionen.

Um die Brenzschleimsäure darzustellen, destillirt man eine der beiden Modificationen der Schleimsäure getrocknet in einer Retorte mit Vorlage; man löst das Destillat und Sublimat in etwa dem vierfachen Gewicht an Wasser und lässt krystallisiren. Aus der Mutterlauge werden durch Verdampfen noch mehr Krystalle erhalten. Man krystallisirt die gelblichen Krystalle aus Wasser um, destillirt sie bei 130° bis 140° C. und krystallisirt das Sublimat endlich nochmals aus Wasser, wobei dann ganz weisse Krystalle erhalten werden. Nach Arppe [1]) ist es zweckmässig, die bei der Destillation von Schleimsäure erhaltene theerartige Masse im Wasserbade zur Trockne abzudampfen und dann in einer Porzellanschale, welche wie bei der Sublimation von Benzoësäure mit Papier bedeckt und mit einem Papierhut versehen ist, bei 140° C. zu sublimiren; man erhält nach einigen Stunden die reine Brenzsäure in länglichen blendendweissen Krystallen. Von 100 Thln. Schleimsäure erhält man höchstens 10 Thle. Brenzschleimsäure. 2 Aeq. Schleimsäure ($C_{12}H_{10}O_{16}$) enthalten die Elemente von 1 Aeq. Brenzschleimsäure ($C_{10}H_4O_6$), 2 Aeq. Kohlensäure (C_2O_4) und 6 Aeq. Wasser (6 . HO). Dass die Zerlegung indess nicht so einfach ist, zeigen die auftretenden empyreumatischen Producte und die geringe Ausbeute.

Die sublimirte Brenzschleimsäure bildet grosse längliche lebhaft glänzende weisse und geruchlose Krystallblättchen, sie schmeckt sehr sauer, löst sich in 28 Thln. Wasser bei 15° C., in 4 Thln. siedendem Wasser; die Lösung röthet stark Lackmus. In Alkohol ist sie noch leichter löslich als in Wasser. Aus den Lösungen krystallisirt sie in langen Blättchen. Bei 130° C. schmilzt die Säure zu einem Oel, das beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt; über 135° C. verflüchtigt sie sich in weissen, stechend riechenden Dämpfen.

Die Brenzschleimsäure kann wiederholt mit Salpetersäure abgedampft werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, trocken mit doppelt chromsaurem Kali erhitzt, sublimirt sie unverändert; Phosphorperchlorid zersetzt die Brenzschleimsäure unter Bildung von Salzsäure, von Phosphoroxychlorid und von einem Chlorid der wasserfreien Brenzschleimsäure, dem Chlorpyromucid, $C_{10}H_3O_4Cl$:



$$\underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Brenzschleimsäure}} + PCl_5 = PO_2Cl_3 + HCl + \underbrace{C_{10}H_3O_4Cl.}_{\text{Chlorpyromucid.}}$$

Dies ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche ähnlich dem Benzoylchlorid riecht; sie siedet bei 170° C., raucht an feuchter Luft, und zersetzt sich damit oder mit Wasser zusammengebracht in Salzsäure und Brenzschleimsäure; in Berührung mit Ammoniak giebt sie sogleich Pyromucamid (Lies-Bodart) [2]). In den alkalischen Salzen wird die Brenzschleimsäure durch Brom zersetzt, wobei sich ein rothes schweres Oel bildet, und ein durchdringender Geruch entwickelt. Beim Erhitzen von Silberlösung mit Brenzschleimsäure erfolgt Reduction des Silbers unter Gasentwickelung. *Fe.*

Brenzschleimsaure Salze. Die Brenzschleimsäure ist

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 238. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIII, p. 391; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 327; Chem. Centralbl. 1856, S. 781.

einbasisch; ihre Salze $RO . C_{10}H_3O_5$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_3O_4 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$, sind nur unvollständig untersucht, und zeigen keine sie besonders charakterisirenden Eigenschaften. Die freie Brenzschleimsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung, sie färbt Eisenoxydsalze grün, fällt den Bleiessig, und giebt beim Erhitzen mit Alkohol und Salz- oder Schwefelsäure einen Brenzschleimäther (diese Reactionen sind verschieden von der der Brenzmekonsäure, welche Eisenoxydsalze schön roth färbt, Bleiessig nicht fällt, und mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt keinen Aether giebt, während sie das Silber als Metallspiegel reducirt). Die brenzschleimsauren Salze geben beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kali ein weisses Sublimat von Brenzschleimsäure, ähnlich wie die benzoësauren und bernsteinsauren Salze.

Die brenzschleimsauren Alkalien fällen nicht die Salze von Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydul; die Eisenoxydsalze aber werden citronengelb oder braunroth, das schwefelsaure Nickeloxydul wird apfelgrün, und das salpetersaure Quecksilberoxydul weiss gefällt.

Brenzschleimsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{10}H_3O_5$. Man destillirt 2 Thle. Brenzschleimsäure, 4 Thle. Weingeist (von 0,814 specif. Gewicht) und 1 Thl. Salzsäure bis etwa auf die Hälfte ab, cohobirt vier oder fünf Mal, und destillirt das letzte Mal so weit, bis ein gefärbtes Destillat anfängt überzugehen, und mischt dasselbe sogleich mit Wasser wobei sich der Aether als ein zu krystallinischen Blättchen erstarrendes Oel abscheidet.

Die Blättchen werden mit Wasser abgewaschen, zwischen Papier abgepresst und dann destillirt, wobei zuerst alle Feuchtigkeit fortgeht. — Der Brenzschleimäther bildet wasserhelle Blättchen, die von einer rhombischen Säule abzuleiten sind, er ist fettig anzufühlen, hat ein specif. Gewicht von 1,297, riecht dem Naphtalin ähnlich, schmeckt zuerst kühlend, dann stechend, bitter und gewürzartig, löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist oder Aether. Er schmilzt bei 34°C., und siedet bei 208° bis 210°C., das specif. Gewicht seines Dampfes = 4,8. Wässerige Alkalien zersetzen ihn leicht; trockenes Ammoniakgas soll nicht darauf einwirken; wässeriges Ammoniak aber ein Amid bilden, das Pyromucamid; seine Formel ist $C_{10}H_5O_4N$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_3O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$; es enthält die Elemente von brenzschleimsaurem Ammoniumoxyd ($NH_4O . C_{10}H_3O_5$) minus 2 HO. Das Pyromucamid krystallisirt aus seinen Lösungen in weissen rectangulären Säulen, zeigt einen kaum süsslichen Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 130° bis 132° C., wobei es sich etwas färbt; beim stärkeren Erhitzen destillirt es theilweise, während ein Theil verkohlt; das Destillat ist braun, giebt aber nach der Behandlung mit Kohle reines farbloses Pyromucamid.

Das sogenannte Bi-Pyromucamid, $C_{10}H_6N_2O_2$, welches die Elemente des neutralen Ammoniaksalzes einer zweibasischen Pyroschleimsäure minus Wasser ($2NH_4O . C_{10}H_2O_4 - 4HO$) enthält, ist bis jetzt nur durch trockene Destillation von schleimsaurem Ammoniak und von Mucamid dargestellt (s. schleimsaure Salze); es ist auch nicht nachgewiesen, dass bei der Zersetzung desselben Brenzschleimsäure erhalten wird.

Barytwasser und Kalkwasser bringen in der alkoholi-

schen Lösung des Brenzschleimsäureäthers einen Niederschlag hervor, der sich in wenig Wasser leicht löst. Länger aufbewahrt, färbt sich der Brenzschleimäther und hinterlässt dann bei der Destillation einen Rückstand. In Salzsäure oder Schwefelsäure löst er sich in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erhitzen damit wird er zersetzt; Salpetersäure löst ihn in der Kälte unter Zersetzung. In einem Strom von trockenem Chlorgas wird das brenzschleimsaure Aethyloxyd flüssig, und bildet, wenn das überschüssige Chlor durch trockene Luft ausgetrieben ist, einen wasserhellen Syrup von 1,5 specif. Gewicht, den Chlorbrenzschleimäther, d. i. Brenzschleimäther, in welchem 4 Aeq. Chlor ohne Ausscheidung von Wasserstoff eingetreten sind $= C_4 H_5 O . C_{10} H_3 Cl_4 O_5$. Dieser gechlorte Aether ist neutral, schmeckt stark bitter und hat einen starken angenehmen Geruch; er löst sich leicht in Alkohol oder Aether; er ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, und zersetzt sich schon an feuchter Luft; beim Kochen mit wässerigen Alkalien giebt er Alkohol, aber keine Brenzschleimsäure. Ueber die Constitution dieser gechlorten Verbindung ist nicht mit Sicherheit bekannt, ob sie der Aether einer Chlorbrenzschleimsäure $HO . C_{10} H_3 Cl_4 O_5$, oder ob sie als eine Verbindung von Aether mit Brenztraubensäure ($C_6 H_3 O_5$) und Kohlenchlorid ($C_4 Cl_4$) anzusehen ist (Berzelius). Der Chlor-Brenzschleimäther wird beim Erhitzen für sich oder im Chlorgas unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt; mit heisser concentrirter Kalilauge versetzt, färbt er sich, und es entsteht ein weisser käsiger Niederschlag; wird trockenes Ammoniakgas in die weingeistige Lösung des gechlorten Brenzschleimäthers geleitet, so bildet sich Salmiak, Cyanammonium, und Kohle scheidet sich ab.

Brenzschleimsaures Ammoniumoxyd. Beim Abdampfen der Lösung von Brenzschleimsäure in Ammoniak wird die Flüssigkeit sauer, worauf das Salz krystallisirt.

Brenzschleimsaurer Baryt: $BaO . C_{10} H_3 O_5$. Kleine luftbeständige Krystalle, in Wasser schwer löslich; das Salz krystallisirt aus der siedend gesättigten wässerigen Lösung in feinen Nadeln; es ist nicht in Weingeist löslich.

Brenzschleimsaures Bleioxyd. Die freie Säure und ihre alkalischen Salze fällen nicht das neutrale, sondern nur das basischessigsaure Bleioxyd, der Niederschlag ist in Wasser löslich; wird die so oder durch Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Brenzschleimsäure erhaltene neutrale concentrirte Lösung weiter abgedampft, so scheidet sich das Salz in gefärbten durchsichtigen öligen Tropfen ab, bis die ganze Masse, nach dem Verdunsten des Wassers, so geworden ist; diese Masse ist unzersetztes brenzschleimsaures Bleioxyd, welches beim Erkalten zuerst pechartig zähe, dann hart und weiss wird.

Brenzschleimsaures Kali scheidet sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung in körnigen Krystallen ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und schon an der Luft zerfliessen.

Brenzschleimsaurer Kalk verhält sich wie das Barytsalz; er ist leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich.

Brenzschleimsaures Kupferoxyd bildet kleine bläulich-grüne, nur wenig in Wasser lösliche Krystalle.

Brenzschleimsaures Natron ist schwieriger krystallisirbar als das Kalisalz, aber weniger zerfliesslich.

Brenzschleimsaures Silberoxyd: $AgO . C_{10} H_3 O_5$. Wird Silberoxd in wässeriger Brenzschleimsäure gelöst, so erhält man beim

Verdampfen das Salz in weissen Schuppen. Wenn die wässerige Lösung des Kalksalzes mit neutralem salpetersauren Silberoxyd versetzt wird, so scheidet sich in einigen Tagen dasselbe Salz ab. Durch Abpressen zwischen Papier wird es gereinigt. Durch die Einwirkung der Luft bräunt es sich schnell; es ist in Wasser löslich, die wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt, unter Gasentwickelung und Abscheidung von Silber.

Brenzschleimsaurer Strontian ist dem Barytsalz ähnlich.

Brenzschleimsaures Zinkoxyd wird durch Lösen von metallischem Zink in wässeriger Brenzschleimsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. *Fe.*

Brenzterebinsäure s. Terebinsäure.

Brenztheer, Brandtheer, nennt man wohl die durch trockene Destillation organischer Körper erhaltenen theerartigen Substanzen, Gemenge von harzartigen und ölartigen Producten.

Brenztraubensäure, Pyrotraubensäure, *Acidum pyruvicum*, ist eine durch trockene Destillation von Traubensäure oder Weinsäure entstehende ölige Säure.

Formel der Säure $C_6H_4O_6 = HO.C_6H_3O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

Diese Säure ward 1834 von Berzelius[1]) aus Traubensäure dargestellt und als eigenthümlich erkannt und untersucht. Pelouze hatte sie schon früher aus Weinsäure erhalten, aber sie nicht genauer studirt, weil er sie für Essigsäure hielt; nach Berzelius ist diese Säure in neuerer Zeit mit abweichenden Resultaten hinsichtlich der Eigenschaften von Völckel untersucht[2]).

Die Brenztraubensäure bildet sich bei der trockenen Destillation von Traubensäure oder Weinsäure neben Kohlensäure, Essigsäure, Wasser und anderen nicht näher untersuchten, theils flüchtigen, theils nicht flüchtigen Producten. Die trockene Traubensäure oder die Weinsäure (die empirische Formel beider $= C_8H_6O_{12}$) enthält die Elemente von 1 Aeq. Brenztraubensäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Wasser ($C_6H_4O_6 + C_2O_4 + 2HO$); oder von 1 Aeq. Essigsäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Kohlenoxyd und 2 Aeq. Wasser ($C_4H_4O_4 + C_2O_4 + C_2O_2 + 2HO$). Beide Zersetzungsweisen finden gleichzeitig statt; je langsamer und schwächer erhitzt wird, desto mehr scheint sich Brenztraubensäure zu bilden, während bei rascherem und stärkerem Erhitzen sich hauptsächlich Essigsäure bildet. Jedoch werden bei der trockenen Destillation von Weinsäure zugleich immer andere Körper noch erhalten und es bleibt auch Kohle zurück, zum Theil in Folge secundärer Zersetzung, welche besonders die leicht zerlegbare Brenztraubensäure erleidet.

Zur Darstellung der Säure destillirt man verwitterte Traubensäure oder Weinsäure in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage im Sandbade. Zum Gelingen der Operation ist eine sehr genaue Regulirung der Temperatur wesentlich nothwendig, sie darf zu Anfang nicht über 200° C., und erst gegen Ende der Operation höchstens auf 220° C. steigen. Die Säure schmilzt beim Erhitzen, wird gelb, dann braun, zuletzt schwarz; es bildet sich Kohlensäure in grosser Menge, in Folge dessen die geschmolzene Masse sich stark aufbläht, so dass man sie, um ihr Uebersteigen zu verhüten, durch den Tubulus der Retorte mit

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 1. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 65; Pharm. Centralbl. 1854, S. 289.

einem starken Draht von Platin oder Kupfer von Zeit zu Zeit umrühren muss, wodurch sie dann wieder zusammenfällt, ohne welche Vorsicht die Retorte am Boden immer leer sein würde. In die Vorlage geht nun zuerst eine farblose Flüssigkeit über, welche deutlich den Geruch von Essigsäure zeigt, später wird das Destillat gelb, aber nicht braun, wenn die Temperatur 220° C. nicht übersteigt. Zuletzt wird der Rückstand in der Retorte flüssig, die Gasentwickelung hört auf, und es geht bei 220° C. nichts mehr über.

Die Operation muss jetzt abgebrochen werden, weil bei stärkerem Erhitzen brenzliche Oele und eine braune Flüssigkeit überdestilliren, welche die Reinigung der zuerst übergegangenen flüchtigen Säuren ausserordentlich erschweren würden.

Das gelbe Destillat enthält neben Brenztraubensäure auch Brenzweinsäure, Essigsäure, mehrere extractartige und harzartige Körper und Aceton oder eine ähnliche Verbindung. — Um die Brenztraubensäure zu trennen, wird die ganze Masse im Wasserbade aus einer Retorte mit lose angelegter Vorlage destillirt, wobei ein brauner Syrup zurückbleibt, der neben fremden Stoffe Brenzweinsäure enthält. Das Destillat ist nicht farblos, und lässt sich durch wiederholte Rectification, selbst im luftleeren Raum nicht farblos erhalten, es bleibt jedes Mal, sogar beim Abdampfen, ein brauner Syrup, der durch theilweise Zersetzung der Brenztraubensäure zu entstehen scheint.

Das Destillat von Brenztraubensäure, Essigsäure und Wasser wird nun, nach Berzelius, im Vacuum verdampft, wobei die erste Säure zurückbleibt; oder man sättigt die unreine Säure in der Kälte mit frisch gefälltem, noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd; nach kurzer Zeit fängt dann brenztraubensaures Bleioxyd in feinen Körnern an sich abzusetzen, besonders wenn man es 24 Stunden in der Kälte stehen lässt; die Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, dann mit etwas Wasser vermischt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf man die farblose saure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Bei allen diesen Operationen muss man Wärme sorgfältig vermeiden, weil dadurch die Säure sogleich verändert und gefärbt wird.

Die so erhaltene dickflüssige Masse ist, nach Berzelius, die reine Brenztraubensäure, ein zäher gelber Syrup, der auch nach Wochen langem Stehen über concentrirter Schwefelsäure sich nicht weiter verändert, weder concentrirter wird, noch Zeichen von Krystallisation zeigt. Die Säure ist in der Kälte geruchlos, riecht aber beim Erwärmen stechend sauer, der Salzsäure ähnlich; sie schmeckt scharf sauer mit einem bittern Nachgeschmack; sie lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen; ist nicht ohne Rückstand flüchtig, sondern wird beim Erwärmen grösstentheils zersetzt.

Nach Völckel ist diese Säure von Berzelius nicht diejenige Brenztraubensäure, wie sie bei der Destillation ursprünglich erhalten wurde, sondern ein Umsetzungsproduct, eine isomere Modification derselben. Um die unveränderte Brenztraubensäure zu erhalten, wird bei der Rectification der flüssigen sauren Destillationsproducte der Weinsäure das zwischen 140° und 180° C. Uebergehende besonders aufgefangen, und nach zwei Mal wiederholter fractionirter Destillation zuletzt das von 165° bis 170° C. Ueberdestillirende für sich gesammelt. Dieses letztere Destillat ist Brenztraubensäure, die nur noch etwas Wasser enthält, welches sich durch Zersetzung eines kleinen Theils der Säure

bei der Destillation bildete. Um die Säure ganz rein zu erhalten, lässt man daher das Destillat im Vacuum neben Schwefelsäure und festem Aetzkali stehen, bis etwa $^1/_4$ der Flüssigkeit verdunstet ist.

Diese reine Brenztraubensäure Völckel's, welche die gleiche Zusammensetzung wie die syrupartige Säure hat, ist eine schwach gelbliche, im reinsten Zustande vielleicht farblose Flüssigkeit; sie riecht der Essigsäure ähnlich, aber nicht sehr stark, und schmeckt brennend; ihr specif. Gewicht ist 1,288 bei 18° C., sie giebt mit Wasser eine farblose Lösung. Einige Tropfen der reinen Säure verdunsten auf einem Uhrglase im luftverdünnten Raum ohne allen Rückstand; bei der Destillation der Säure wird jedes Mal ein kleiner Theil zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure, und es bleibt ein geringer, nicht flüchtiger, gefärbter syrupartiger Rückstand. Die reine Brenztraubensäure ist ein sehr veränderlicher Körper; besonders bei Gegenwart von etwas Wasser und in der Wärme verwandelt sie sich bald in eine syrupartige nicht flüchtige Säure, diejenige Modification, welche Berzelius enthielt; die letztere zersetzt sich selbst in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt nach längerer Zeit unter Entwickelung von viel Kohlensäure.

Die reine Brenztraubensäure wird von Salzsäure wie es scheint nicht verändert; concentrirte Salpetersäure ist in der Kälte ohne sichtbare Einwirkung, beim Erhitzen findet aber eine starke Einwirkung und Bildung von Oxalsäure statt; Schwefelsäure mischt sich in der Kälte damit ohne starke Erhitzung und unter schwacher Färbung; beim Erhitzen schwärzt sich die Masse, es entwickelt sich Kohlensäure und schweflige Säure.

Platinchlorür und Platinchlorid werden selbst beim Kochen mit Brenztraubensäure nicht reducirt; Goldchlorid wird nicht in der Kälte, aber vollständig beim Kochen reducirt. Die syrupartige Säure verhält sich im Ganzen wie die flüchtige Säure, nur zersetzt sie sich leicht schon beim Erwärmen im Wasserbad. Auf 200° C. erhitzt, zersetzt sie sich in Kohlensäure und Brenzweinsäure, welche überdestillirt, während, wenn nicht zu weit erhitzt wurde, aus dem dickflüssigen, stark gefärbten Rückstand beim Auflösen in Wasser ein brauner huminartiger Körper bleibt, der beim Erhitzen für sich dieselben Producte wie Zucker giebt (Völckel). Nach Berzelius bleibt, wenn die syrupartige Brenztraubensäure bis zum Kochen erhitzt wird, der grösste Theil als eine schwarze, pechähnliche Masse in der Retorte zurück; dies ist dieselbe Masse, welche auch bei der Darstellung der Säure aus Weinsäure oder Traubensäure in der Retorte zurückbleibt. Diese schwarze Masse ist wenig löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Wird sie mit kleinen Portionen von kohlensaurem Natron ausgewaschen, so lösen sich verschiedene huminartige Säuren, zuerst hellere, dann stärker gefärbte. Der grösste Theil der Masse bleibt beim Behandeln mit kohlensaurem Alkali zurück, ist aber in kaustischem Kali mit schwarzbrauner Färbung löslich, und wird durch Säuren aus dieser Lösung als eine schwarze Gallerte abgeschieden, die sich nicht in salzhaltigem, aber in reinem Wasser löst; wird die Gallerte getrocknet, so ist sie auch in reinem Wasser unlöslich, und kann dann ausgewaschen werden. Dieser Körper verhält sich nach dem Ausscheiden wie eine Säure, röthet Lackmus und treibt Kohlensäure und selbst Essigsäure aus ihren Verbindungen. Das schwarze extractähnliche Kalisalz ist in Wasser löslich; es wird durch Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag ist aber in

reinem Wasser löslich; durch Zusatz von Kalkwasser entsteht ein basisches, in Wasser unlösliches Salz, aus dem durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure die Säure rein erhalten wird; diese Meninsäure (Berzelius) ist schwarz, im feuchten Zustande etwas löslich in Wasser, sie bildet schwarze oder schwarzbraune unkrystallinische Salze; die Salze der Erden und der Metalloxyde sind in reinem Wasser löslich, in salzhaltigem unlöslich; im Silbersalz bestand die Säure aus $C_{48}H_{19}O_{14}$. *Fe.*

Brenztraubensaure Salze. Die Brenztraubensäure ist eine einbasische Säure; sie sättigt die Basen vollständig und treibt Kohlensäure und selbst Essigsäure aus ihren Verbindungen aus. Die brenztraubensauren Salze sind von Berzelius dargestellt und untersucht, sie sind $RO . C_6H_8O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_4\\R\end{matrix}\right\}O_2$. Die löslichen Salze werden durch Auflösen der betreffenden Basen, ihrer kohlensauren oder essigsauren Salze in wässeriger Brenztraubensäure erhalten; die in Wasser unlöslichen Salze erhält man durch Fällung des essigsauren Salzes mit der gelösten Brenztraubensäure. Werden die brenztraubensauren Salze mittelst einer nicht zu concentrirten Säure bei möglichst niederer Temperatur unter Vermeidung jeder Erwärmung dargestellt, so krystallisiren sie meistens beim Verdampfen am besten im Vacuum über Schwefelsäure; wird die concentrirte Säure mit Basen gesättigt, so wird ein Theil der Säure zersetzt und gelb gefärbt. Ein krystallisirtes Salz, in der Wärme in wenig Wasser gelöst, krystallisirt beim Erkalten grösstentheils unverändert; wird dagegen das krystallisirte Salz in verdünnter Lösung gekocht und die Lösung in der Wärme verdunstet, so erhält man das Salz nun als eine durchsichtige gummiartige amorphe Masse. Amorphe Salze bilden sich immer beim Sättigen der syrupartigen Säure mit Basen (Völckel). — Diese amorphen Salze lassen sich nicht wieder in krystallinische verwandeln.

Zur Darstellung von krystallisirbaren Salzen kann die wässerige, bei der Rectification des Destillats zwischen 140° und 160° C. übergehende Brenztraubensäure verwendet werden. Die trockenen brenztraubensauren Salze werden bei 120° C., viele selbst schon bei 100° C. citronengelb, bei stärkerer Wärme orangegelb. Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, werden die trockenen Salze zerlegt, ohne dass das Gemenge sich dabei merkbar erwärmt; beim Erhitzen der Salze mit Schwefelsäure destillirt etwas Brenztraubensäure und Essigsäure über, und es bleibt eine schwarze Masse zurück, ähnlich wie bei der Destillation der Traubensäure.

Nach Völckel lässt sich die flüchtige Brenztraubensäure auch aus den krystallisirten Salzen nicht unverändert abscheiden; wird das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so hinterlässt das Filtrat beim Verdampfen unter der Luftpumpe die schwach gelbgefärbte syrupartige Brenztraubensäure, die nur amorphe Salze bildet (Völckel).

Viele brenztraubensaure Salze sind in Wasser löslich, die darin unlöslichen lösen sich alle in kaustischen und kohlensauren Alkalien; nur wenige dieser Salze lösen sich in Alkohol, besonders schwierig in wasserfreiem; Aether löst sie nicht. Die meisten Basen bilden auch saure brenztraubensaure Salze, diese sind meist durchscheinend gummiähnlich und reagiren sauer, viele werden von Wasser, andere von

Alkohol zersetzt, indem Säure gelöst wird und neutrale Salze zurückbleiben.

Wird in die Lösung eines brenztraubensauren Salzes Eisenvitriol in Lösung oder in fester Form gebracht, so entsteht eine rothe Färbung. Bringt man in eine nicht zu verdünnte Lösung einen Krystall von Kupfervitriol, so entsteht in einigen Stunden ein fast weisser Niederschlag.

Brenztraubensaures Ammoniumoxyd. Dieses Salz existirt nur in Lösung; beim freiwilligen Verdampfen bleibt eine gelbe zerfliessliche Masse, die sehr bitter schmeckt und in wasserfreiem Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Brenztraubensaurer Baryt: $BaO . C_6 H_3 O_5 + HO$. Durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Baryt in verdünnter Säure erhält man glänzende luftbeständige schuppige Krystalle, welche bei 100° C. 1 Aeq. Wasser verlieren. Wird die verdünnte Lösung dieses Salzes erwärmt, so erhält man beim Verdunsten eine amorphe Masse, die selbst in siedendem Wasser schwer löslich ist; sie enthält 2 Aeq. Wasser, welche bei 100° C. fortgehen. Die Lösung dieses Salzes wird durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Brenztraubensaure Beryllerde. Wird überschüssiges Beryllerdehydrat mit einer Lösung der Säure behandelt, so bleibt ein basisches Salz ungelöst zurück, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein neutrales Salz als eine durchsichtige Masse, dessen wässerige Lösung weder durch kaustische noch durch kohlensaure Alkalien gefällt wird.

Brenztraubensaures Bleioxyd: $PbO . C_6 H_3 O_5$ (bei 100° C. getrocknet, nach Völckel). Man löst feuchtes kohlensaures Bleioxyd in verdünnter Brenztraubensäure, oder setzt eine Lösung der Säure zu ziemlich concentrirtem gelöstem essigsauren Bleioxyd; nach einigen Stunden scheidet sich das Bleisalz als ein körniges, unkrystallinisches Pulver ab. Es ist wenig löslich in Wasser, beim Verdunsten scheidet es sich wieder, aber immer unkrystallinisch, ab. Bei 100° C. wird das Salz gelb, nach Völckel ist es dann wasserfrei, nach Berzelius enthält es noch 1 Aeq. Wasser, welches es erst bei 100° bis 120° C. verliert, wobei es dann eine brandgelbe Farbe annimmt.

Wird das neutrale Bleisalz mit verdünntem Ammoniak behandelt, so wird ein Theil der Säure entzogen, und es bleibt ein weisses basisches Salz zurück, dessen Zusammensetzung $= 3 PbO . C_6 H_3 O_5 . HO$ ist.

Die Mutterlauge, aus der sich beim Sättigen von Säure mit kohlensaurem Bleioxyd das neutrale Salz abgeschieden hat, hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen ein saures gummiähnliches Salz, welches durch Wasser in neutrales Salz und freie Säure zerfällt.

Brenztraubensaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der freien Säure; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine rothe Salzmasse, die in Wasser oder Weingeist löslich ist. Die Lösung wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien und von Ammoniak nicht gefällt. Wird eine Lösung des Oxydulsalzes der Luft ausgesetzt, so fällt ein basisches Eisenoxydsalz vom Ansehen des Eisenoxydhydrats nieder, welches sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löst.

Brenztraubensaures Eisenoxydul. Wird in eine kalte, fast gesättigte Lösung des Natronsalzes ein Eisenvitriolkrystall gelegt

und die Flüssigkeit durch Uebergiessen mit Oel gegen Zutritt der Luft geschützt, so färbt sich die Flüssigkeit schnell dunkelroth, und nach 24 Stunden hat sich das Oxydulsalz in hellrothen Krystallkörnern abgesetzt. Das Salz, mit kaltem Wasser abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, verändert sich an der Luft nicht; es löst sich nur wenig mit schwach gelblicher Farbe in Wasser, die Lösung wird durch Ammoniak grau gefällt.

Wird das in der Wärme weiche, beim Erkalten erhärtende Eisensalz in verdünnter warmer Säure bei Abschluss der Luft gelöst, so bildet sich eine dunkelrothe, beinahe schwarze Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine fast schwarze amorphe Masse zurücklässt, welche in Wasser und Alkohol sich mit dunkelrother Farbe löst, deren Lösung sich aber schnell an der Luft oxydirt.

Brenztraubensaures Kali. Die mit Kali gesättigte Säure giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine Krystalle, die an der Luft sehr rasch zerfliessen. Die verdünnte Lösung erwärmt und eingedampft, giebt ein farbloses durchscheinendes gummiartiges amorphes zerfliessliches Salz.

Brenztraubensaurer Kalk. Ein krystallisirtes Kalksalz wird wie das Barytsalz erhalten; seine in der Kälte bereitete Lösung liefert beim Abdampfen in der Kälte wieder ein krystallinisches Salz; wurde die Lösung aber selbst nur mit der Hand erwärmt, so wird auch beim freiwilligen Verdunsten eine amorphe Masse erhalten.

Brenztraubensaures Kobaltoxydul. Wenn die kalte wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Kobaltoxydul gesättigt wird, so scheidet sich ein rothes krystallinisches Salz ab, welches in kaltem Wasser kaum löslich ist, beim Erwärmen mit Wasser sich löst und dann beim Abdampfen der blassrothen Lösung ein rothes gummiähnliches Salz hinterlässt, welches sehr leicht sich in Wasser löst. Das brenztraubensaure Kobaltoxydul ist in den reinen und kohlensauren fixen Alkalien nicht löslich.

Brenztraubensaures Kupferoxyd: $CuO . C_6 H_3 O_5 + HO$. Dieses krystallinische Salz bildet sich wie das vorige, oder wenn man in eine Lösung von brenztraubensaurem Natron einen grössern Krystall von Kupfervitriol legt; im erstern Falle erhält man es als seladongrünes Pulver, im letztern als einen feinen weissen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet weiss ist; beim Trocknen über Schwefelsäure geht alles hygroskopische Wasser fort, das Salz wird hellblau und enthält dann noch 1 Aeq. Wasser. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, durch Kochen mit Wasser wird es in ein leicht lösliches grünes gummiartiges Salz verwandelt. Das Kupfersalz löst sich auch in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe, beim Kochen scheidet sich schwarzes Oxyd ab; es löst sich auch in kohlensauren Alkalien.

Die beim Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in Brenztraubensäure nach dem Abscheiden des neutralen Salzes bleibende Mutterlauge giebt beim Abdampfen ein grünes gummiartiges Salz, welches durch Wasser zersetzt wird.

Brenztraubensaures Lithion. Ein in Körnern krystallisirendes ziemlich schwer lösliches Salz, welches aus heisser concentrirter Lösung unverändert krystallisirt; beim Erhitzen der verdünnten Lösung

dagegen in ein farbloses hartes Gummi verwandelt wird, das leicht in Wasser löslich ist.

Brenztraubensaure Magnesia. Dieses Salz wird fast nur als gummiartige Masse erhalten, beim Erwärmen wird es leicht gelb.

Brenztraubensaures Manganoxydul. Durch freiwilliges Verdampfen seiner Lösung erhält man dieses Salz in feinen milchweissen Schuppen, die sich langsam in kaltem Wasser, leichter in heissem lösen; die warme Lösung giebt beim Abdampfen in der Wärme ein gummiartiges in Wasser leicht lösliches Salz.

Brenztraubensaures Natron: $NaO . C_6 H_3 O_5$. Das Salz krystallisirt in der Kälte in etwas biegsamen prismatischen oder tafelförmigen wasserfreien Krystallen, welche besonders gross und regelmässig erhalten wurden aus einer Lauge, welche auch essigsaures Natron enthielt. Das Pulver der Krystalle fühlt sich ähnlich wie Talk an; bei 100° C. wird es nicht verändert. Aus einer gesättigten kochenden Lösung scheidet das Salz sich grösstentheils wieder in Krystallen ab; auch in Weingeist ist es etwas löslich, leichter in wässerigem als in absolutem; eine concentrirte wässerige Lösung des Salzes wird jedoch von Alkohol von 0,833 fast vollständig gefällt. Wird die verdünnte wässerige Lösung gekocht und verdampft, so bleibt ein gelbliches Gummi, in dem einige Krystallkörner sich zeigen.

Ein saures Natronsalz wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit concentrirter Säure zusammenbringt und die freie Säure durch Weingeist entzieht; das saure Salz bleibt dann als ein weisses aufgequollenes Pulver zurück, welches in Wasser gelöst beim Verdampfen als eine farblose durchsichtige Masse zurückbleibt.

Brenztraubensaures Nickeloxydul. Es ist ein apfelgrünes Salz, je nach seiner Darstellung krystallinisch oder amorph, den entsprechenden Kobaltoxydulsalzen gleich, etwas schwerer in Wasser löslich als dieses.

Brenztraubensaures Quecksilberoxyd. Beim Digeriren von feinzerriebenem überschüssigen Quecksilberoxyd mit wässeriger Brenztraubensäure wird eine farblose Lösung erhalten, aus welcher, nachdem sie von ungelöstem Oxyd abfiltrirt ist, beim freiwilligen Verdunsten sich das neutrale Salz in weissen Krystallkrusten abscheidet. Dasselbe Salz wird auch beim Verdunsten einer Lösung von gleichen Aequivalenten Quecksilberchlorid und brenztraubensaurem Natron erhalten. Es wird durch Wasser zersetzt, in überschüssigem kohlensauren Kali löst es sich; reines Ammoniak löst es nicht.

Die beim Auflösen von Quecksilberoxyd und Brenztraubensäure nach Abscheidung des neutralen Salzes bleibende Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten ein glasähnliches saures Salz, welches durch Wasser gelöst wird, wobei aber ein basisches weisses Salz zurückbleibt, das in Wasser unlöslich ist. — Auch das neutrale Salz giebt beim Behandeln mit Wasser ein weisses basisches Salz.

Brenztraubensaures Quecksilberoxydul. Eine Lösung von brenztraubensaurem Natron wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul weiss gefällt; der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser zum Theil gelöst, zugleich färbt sich aber der unlösliche Rückstand grau. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einem gummiartigen pyrotraubensauren Salz schon in der Kälte.

Brenztraubensaures Silberoxyd: $AgO.C_6H_3O_5$. Man sättigt die kalt verdünnte Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd, oder versetzt eine Lösung des Natronsalzes mit Silberlösung; die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle werden in wenig kochendem Wasser gelöst; aus der Lösung krystallisirt im Dunkeln das Silbersalz in weissen glänzenden der Borsäure ähnlichen Schuppen, welche sich weich wie Talk anfühlen. Die Krystalle sind wasserfrei, sie werden bei 100° C. noch nicht gelb; im Sonnenlicht bräunen sie sich jedoch schnell. Das Salz löst sich kaum in kaltem Wasser, die warme Lösung setzt beim Abdampfen ein braunes Pulver ab, aus der erkalteten Lösung scheidet sich reines Silbersalz aus. Wird die Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich gelblich, indem eine Zersetzung anfängt; erhitzt man die gelbliche Lösung bis zum Sieden, so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen und es scheidet sich Kohlenstoffsilber (AgC_2) ab.

Wird amorphes Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so schlägt sich amorphes Silbersalz in weissen Flocken nieder; dieses Salz scheidet sich auch aus der heissen wässerigen Lösung wieder amorph ab. Die Lösung wird beim Erhitzen leichter zersetzt, als die des krystallisirten Salzes.

Das brenztraubensaure Silber löst sich in wässerigem Ammoniak; kohlensaure Alkalien zersetzen es, ohne im Ueberschusse es wieder zu lösen.

Brenztraubensaurer Strontian: $SrO . C_6H_3O_5 + 2 HO$. Man erhält das Salz wie das Barytsalz in feinen flimmernden Schuppen; sie lösen sich schwierig in Wasser, und krystallisiren aus der kochenden Lösung grösstentheils unverändert.

Das amorphe Strontiansalz ist eine gummiartige farblose rissige Masse, welche beim Trocknen unter Verlust von Wasser milchweiss wird.

Brenztraubensaure Thonerde. Wird überschüssiges Thonerdehydrat mit der Säure zusammengebracht, so bleibt ein aufgequollenes basisches Salz zurück und die Lösung trocknet zu einem weich bleibenden Syrup ein.

Brenztraubensaure Thorerde, Uranoxyd und Zirkonerde sind lösliche Salze, das Uranoxydsalz ist gelb, und wird durch Wasser zersetzt unter Zurücklassung von neutralem Salz.

Brenztraubensaures Wismuthoxyd. Reines Wismuthoxyd löst sich langsam in Brenztraubensäure, die Lösung giebt beim Eintrocknen einen zähen Syrup, der sich in Wasser ohne Zersetzung löst.

Brenztraubensaure Yttererde. Werden concentrirte Lösungen von brenztraubensaurem Natron und Chloryttrium gemengt, so bildet sich in einigen Stunden eine Rinde von weissen Körnern, die sich langsam in Wasser lösen. Eine Lösung von Yttererdehydrat in Brenztraubensäure, die weder durch kaustische noch durch kohlensaure Alkalien gefällt wird, trocknet an der Luft zu einer harten gummiähnlichen, süss schmeckenden Masse ein, welche sich unter Zurückbleiben von weissen Flocken in Wasser löst.

Brenztraubensaures Zinkoxyd: $ZnO . C_6H_3O_5 + 3 HO$. Wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnte Säure mit kohlensaurem Zink gesättigt, so scheidet sich das neutrale Salz als schneeweisses körniges Pulver ab. Dieses Pulver verändert sich bei 100° C.

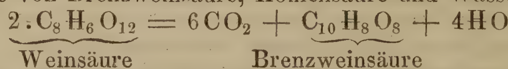
nicht, bei höherer Temperatur wird es gelb und verliert 3 Aeq. Wasser. — Es ist in Wasser sehr wenig löslich. Die Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Salzes hinterlässt beim Abdampfen ein saures amorphes Salz. Wird Zink in der Wärme in verdünnter Säure gelöst, und die Lösung im Wasserbade abgedampft, so erhält man ein durchsichtiges gelbes, in Wasser leicht lösliches Zinksalz. *Fe.*

Brenzvogelbeersäure, syn. m. Maleïnsäure.

Brenzweinsäure — Krystallinische Brenzweinsäure, Pyrotartersäure; *Acide pyrotartrique.* Ein Product der trockenen Destillation von Weinsäure oder Traubensäure und vielleicht der Oxydation von Brenzölsäure. Die einfachste Formel der Säure ist $C_5 H_4 O_4$; als einbasische Säure ist das Hydrat daher $HO . C_5 H_3 O_3$, richtiger müssen wir sie wohl als zweibasisch betrachten und dann als $2 HO . C_{10} H_6 O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10} H_6 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ bezeichnen; sie gehört daher in die Reihe der Säuren $2 HO . C_n H_{n-4} O_6$, und ist also mit der Oxalsäure Bernsteinsäure u. s. w. homolog.

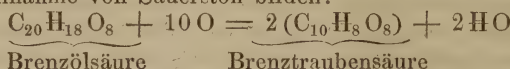
V. Rose[1]) hatte 1807 zuerst gezeigt, dass bei der Destillation von Weinstein eine eigenthümliche Säure sich bilde; diese Säure ist später wiederholt untersucht von Göbel[2]), Gruner[3]) und von Weniselos[4]), besonders von Pelouze[5]), der die Zusammensetzung der Säure zuerst ermittelte. Arppe[6]) hat in neuester Zeit diese bestätigt, und über die Zusammensetzung der Salze sehr ausführliche Untersuchungen gegeben. — Die Säure bildet sich nur in geringer Menge bei der Destillation von freier Weinsäure oder Traubensäure für sich, hauptsächlich bei der Destillation der weinsauren Salze, nach Schlieper[7]) wird sie auch erhalten durch längeres Kochen der homologen Brenzölsäure (*Acidum sebacicum* = $2 HO . C_{20} H_{16} O_6$) mit Salpetersäure, wenn man die saure Lösung mit Wasser mischt und die wässerige Flüssigkeit unter erneutem Zusatz von Wasser abdampft, bis alle Salpetersäure entwichen ist, worauf der weisse Rückstand wieder aus kochendem Wasser krystallisirt wird (s. unten).

Die Weinsäure enthält wie die trockene Traubensäure ($C_8 H_6 O_{12}$) die Elemente von Brenzweinsäure, Kohlensäure und Wasser:



$$\underbrace{2 . C_8 H_6 O_{12}}_{\text{Weinsäure}} = 6 CO_2 + \underbrace{C_{10} H_8 O_8}_{\text{Brenzweinsäure}} + 4 HO$$

Aus der Brenzölsäure kann sie sich durch Oxydation von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff bilden:



$$\underbrace{C_{20} H_{18} O_8}_{\text{Brenzölsäure}} + 10 O = \underbrace{2 (C_{10} H_8 O_8)}_{\text{Brenztraubensäure}} + 2 HO$$

Nach Arppe[8]) ist dieses Oxydationsproduct in seinen Eigenschaften, wie Schlieper sie angiebt, verschieden von der Brenzwein-

---

[1]) Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. III, S. 598. — [2]) Trommsd. Neues Journ. d. Phys. Bd. X, 1, S. 26. — [3]) Ebendas. Bd. XXIV, 2, S. 55. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI, p. 297; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 53. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 147. — [6]) In einer Dissertation: De acido pyrotartarico. Helsingforsiae 1847. Ein Auszug daraus Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 73, und Pharm. Centralbl. für 1848, S. 865. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 121, u. daraus Pharm. Centralbl. 1849, S. 459. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 242.

säure, indem es nicht rein sauer schmeckt wie diese, und indem es zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt ein Sublimat liefert, während die Brenzweinsäure, nach ihm, immer nur ein Destillat giebt von Brenzweinsäureanhydrid. Arppe nimmt daher an, dass Schlieper's Brenzweinsäure ein Gemenge sei von Bernsteinsäure mit Oxypyrolsäure (s. unter Brenzölsäure).

Um Brenzweinsäure in grösserer Menge darzustellen, wendet man gewöhnlich Weinstein an. Man füllt eine gläserne Retorte zu $^2/_3$ damit, und destillirt unter Anwendung einer tubulirten Vorlage im Sandbade bei sehr langsamer Erwärmung. Während weisse Dämpfe, die vorzüglich Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten, fortgehen, sammelt sich in der Vorlage eine wässerige braune saure Flüssigkeit und ein braunschwarzes Oel. Man destillirt, so lange diese flüchtigen Producte sich noch bilden. Das Destillat wird darauf filtrirt; das gelbliche Filtrat giebt beim Abdampfen unreine Brenzweinsäure, welche, wie unten angegeben, gereinigt wird.

Die freie Weinsäure, für sich destillirt, giebt hauptsächlich Brenztraubensäure und nur eine unbedeutende Menge von Brenzweinsäure, zugleich bildet sich Kohlensäure und Essigsäure neben Aceton und anderen Substanzen. Wird die Weinsäure in Berührung mit Bimsstein erhitzt, so bildet sich dagegen hauptsächlich Brenzweinsäure und Kohlensäure, neben wenig Essigsäure, Kohlenoxyd und anderen Zersetzungsproducten. Völckel ist der Ansicht, dass bei der Destillation von Weinsäure zunächst nur Brenztraubensäure entstehe, dass diese in Berührung mit Bimsstein sich in die syrupartige Brenztraubensäure umwandele, welche durch das Erhitzen zerfalle in Kohlensäure und Brenzweinsäure, die jetzt überdestillirt:



$$\underbrace{C_{12}H_8O_{12}}_{\text{Brenztraubensäure}} = \underbrace{C_{10}H_8O_8}_{\text{Brenzweinsäure}} + C_2O_4.$$

Zur Darstellung von Brenzweinsäure wird daher die gepulverte Weinsäure mit ihrem gleichen Gewicht gepulverten Bimssteins gemengt, und dann das Gemenge in einer hinreichend geräumigen Retorte über freiem Kohlenfeuer destillirt; die Destillation geht hier leicht von statten, es entwickelt sich Kohlensäure, und in der Vorlage sammelt sich anfangs ein farbloses Destillat, bald aber erscheint es braungefärbt und durch beigemengtes Oel trübe; es enthält ausser Brenzweinsäure nur wenig Essigsäure und ein braunes Oel. Man versetzt das Destillat mit Wasser, filtrirt es durch ein nasses Filter, und dampft die saure Lösung auf dem Wasserbade bis zum Krystallhäutchen ein. Die wässerige Lösung des Salzes wird durch die reinen und kohlensauren Alkalien gefällt, der Niederschlag löst sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels. Beim Erkalten bilden sich reichliche Krystalle, die noch stark gefärbt sind und empyreumatisch riechen. Man presst sie zwischen Fliesspapier, bringt sie dann auf frisches Papier unter eine Glasglocke, unter der ein kleines Gefäss mit Alkohol sich befindet; der verdampfende Alkohol löst das brenzliche Oel und wenig Säure auf, welche Lösung sich in das Papier einzieht, so dass die zurückbleibenden Krystalle fast vollkommen weiss sind. Um die Säure vollends zu entfärben, löst man sie in wenig Wasser, versetzt die Lösung mit Salpetersäure, und erhitzt sie damit, worauf beim Erkalten sich vollkommen weisse Krystalle abscheiden, die durch vorsichtiges Schmelzen von aller Salpetersäure be-

freit werden. Doch nur schon zum Theil gereinigte Krystalle dürfen mit Salpetersäure behandelt werden, unreine Brenzweinsäure wird durch Salpetersäure zersetzt. Die Destillation von 2 Pfund Weinsäure dauert etwa 12 Stunden, und liefert gegen 7 Procent reiner Brenzweinsäure (Arppe).

Die Brenzweinsäure krystallisirt sehr leicht, die Krystalle sind farblose klinorhombische Säulen mit abgestumpften Endkanten. Die Säure schmeckt angenehm rein sauer, ähnlich der Wein- und Citronensäure, sie ist geruchlos, löst sich bei 20° C. in $1^{1}/_{2}$ Thln. Wasser; auch Alkohol und Aether lösen sie in grosser Menge auf.

Die reine Brenzweinsäure schmilzt bei 100° C.; auf 180° bis 190° C. erhitzt siedet sie und destillirt (nach Pelouze) unverändert über; Arppe fand aber, dass der Siedepunkt nicht constant bleibt, sondern allmälig auf 220° C. steigt, wobei sich wasserfreie Brenzweinsäure (s. diese unten) bildet. Die nicht zu lange erhitzte Säure erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen krystallinischen Masse. Wird die Säure rasch über ihren Siedepunkt erhitzt, so bilden sich brenzliche Producte und es bleibt etwas Kohle zurück. An der Luft auf Platinblech erhitzt, bilden sich weisse erstickende Dämpfe, welche sich an kalten Körpern zu feinen glänzenden Nadeln verdichten.

Salzsäure, gewöhnliche Salpetersäure und Essigsäure lösen die Brenzweinsäure ohne Veränderung, Chlor wirkt auf die wässerige Lösung der Säure kaum ein; auch Schwefelsäure zersetzt sie in der Kälte nicht, beim Erhitzen damit wird sie geschwärzt; mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt, bildet sich Aether. *Fe.*

Brenzweinsäureanhydrid, wasserfreie Brenzweinsäure. Von Arppe zuerst dargestellt. Formel: $C_{10}H_6O_6$. Beim Erhitzen der trockenen krystallisirten Brenzweinsäure geht, ähnlich wie bei der Weinsäure, das basische Wasser fort, und bei höherer Temperatur destillirt ein Gemenge von wasserhaltiger und wasserfreier Brenzweinsäure über, das beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Wird Brenzweinsäure mit geschmolzener Phosphorsäure gemengt und etwa zwei Drittel davon bei ungefähr 190° C. abdestillirt, so erhält man wasserfreie Brenzweinsäure als ein öliges Destillat.

Dieses Anhydrid ist ein farbloses Oel, welches bei — 10° C. noch flüssig bleibt; bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos, bei 40° C. zeigt es den Geruch nach Essigsäure, bei 230° C. siedet es und verdampft fast vollständig ohne Zersetzung; an der Luft verdampft, bildet es weisse, zum Husten reizende Dämpfe. Das Oel hat einen anfangs süsslichen, später scharfen und sauren Geschmack. Es löst sich leicht in Alkohol, wird daraus durch Wasser in öligen Tropfen gefällt, die sich dann bald in krystallisirte Brenzweinsäure verwandeln. In Berührung mit Alkalien erfolgt diese Aufnahme von basischem Wasser noch schneller als bei reinem Wasser. *Fe.*

Brenzweinsaure Salze. Die Brenzweinsäure ist eine starke Säure, sie ist zweibasisch und bildet mit den Basen neutrale Salze, $2\,RO\,.\,C_{10}H_6O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\R_2\end{matrix}\right\}O_4$, und saure Salze, $RO\,.\,HO\,.\,C_{10}H_6O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\H.R\end{matrix}\right\}O_4$. Die Salze sind meistens krystallisirbar, werden grösstentheils selbst bei 200° C. noch nicht zersetzt. Die wasser-

haltenden Salze geben das Wasser zum Theil bei 100° C., manche erst bei 200° C. ab, andere behalten auch bei dieser Temperatur noch Wasser zurück. Die sauren und neutralen Salze sind grösstentheils in Wasser löslich; Alkohol löst nur wenige.

Brenzweinsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O \, . \, C_{10}H_6O_6$. Der Aether bildet sich bei wiederholter Destillation von 1 Thl. Salzsäure, 2 Thln. Brenzweinsäure und 4 Thln. Alkohol, oder leichter durch Sättigung einer Lösung von Brenzweinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas; die Lösung wird dann auf dem Wasserbade etwas abgedampft, mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Natron abgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Brenzweinäther ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack, er hat ein specif. Gewicht von 1,016 bei 18°,5 C., siedet bei 218° C, wird dabei aber schon zum Theil zersetzt, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber kaum in Wasser; längere Zeit in Berührung damit, zersetzt er sich zum Theil in Alkohol und freie Säure (Malaguti; Arppe).

Brenzweinsaures Ammoniumoxyd. 1) Neutrales Salz: $2\,NH_4O \, . \, C_{10}H_6O_6$. Dieses Salz lässt sich nicht aus wässeriger Lösung erhalten, denn beim Abdampfen oder freiwilligen Verdunsten selbst einer stark ammoniakalischen wässerigen Lösung bleibt saures Salz zurück. Um neutrales Salz darzustellen, wird eine Lösung der Säure in Alkohol von 0,80 specif. Gewicht mit trockenem Ammoniakgas gesättigt; hierbei scheidet sich zuerst saures Salz in Krystallnadeln ab; beim weitern Einleiten von Ammoniakgas löst sich dieser Krystallbrei fast vollständig wieder, worauf sich später das neutrale Salz als ein weisses Pulver abscheidet.

Das neutrale Salz wird auch so erhalten, dass die Lösung der Säure in Alkohol, nachdem sich durch Zuleiten von Ammoniakgas saures Salz ausgeschieden hat, mit weingeistiger Lösung von Ammoniak versetzt wird, so lange noch ein Niederschlag sich bildet, worauf man nochmals Ammoniakgas zuleitet, bis die Lösung fast klar geworden ist, worauf man sie abgiesst und mit Ammoniakgas sättigt.

Das neutrale pyroweinsaure Ammoniumoxyd ist ein weisses aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver; es ist in der Kälte leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löslich; beim Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten geht es in saures Salz über. Auch das trockene Salz verliert bei gelindem Erwärmen schon Ammoniak, und wird bei 90° bis 100° C. zu saurem Salz (Arppe[1]).

2) Zweifach-saures Salz: $NH_4O \, . \, HO \, . \, C_{10}H_6O_6$. Aus der mit der nöthigen Menge Säure versetzten Lösung krystallisirt das saure Ammoniaksalz in grossen durchsichtigen Krystallen, deren Grundform das klinorhombische Octaëder ist. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, in Alkohol löst es sich bei der Siedhitze in geringer Menge auf, beim Erkalten scheidet sich das gelöste Salz krystallisirt ab. Bei 100° C. erleidet das trockene Salz keine Veränderung, bei 140° C. wird es schon zersetzt.

Wird es in einem Destillationsapparat erhitzt, so zerfliesst es etwas über 140° C. unter Entwickelung von Ammoniak zu einem zähen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 228; — Journ. f. prakt. Chem. LXII, S. 54; — Pharm. Centralbl. 1854, S. 106.

Syrup, es wird dunkler, entwickelt einige Gasblasen, fliesst dann aber bei 150° C. ruhig; beim weiteren Erhitzen geht die Zersetzung langsam vor sich; bei 260° C. erst kommt die Masse ins Sieden, bei 276° C. bleibt der Siedpunkt einige Zeit constant; bei 295° C. findet rasche Zersetzung statt, worauf dann in der Retorte ein glänzender kohliger Rückstand bleibt. Im Anfange der Destillation wird ein ammoniakalisches Wasser erhalten, aus dem beim Verdunsten Krystalle sich abscheiden; später geht zuerst eine alkalisch, dann eine sauer reagirende Flüssigkeit über, welche letztere beim Verdunsten oder bei 0° erstarrt, zuletzt kommt ein neutrales schon im Retortenhals erstarrendes Oel. Während der ganzen Destillation findet sich in dem Destillat ein krystallisirbarer Körper, das Pyrotartrimid, Bipyrotartramid oder Bipyrotartamid oder Bipyrtramid von Arppe[1]) genannt; es ist dem Succinimid analog gebildet und ihm auch homolog. Seine Formel ist $C_{10}H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\ H\end{matrix}\right\} N$; es ist ein secundäres Amid der Brenzweinsäure und enthält die Elemente des sauren Ammoniumoxydsalzes minus Wasser ($NH_4O . HO . C_{10}H_6O_6 - 4 HO$). Dieses Amid ist in dem Destillat des sauren brenzweinsauren Ammoniaks enthalten; es ist am leichtesten zu reinigen, wenn beim Erhitzen des Salzes die Temperatur lange Zeit nicht viel über 150° C. gesteigert wurde. Es bleibt beim Abdampfen des wässerigen Destillats unrein, dunkel gefärbt und von brenzlichem Geruch zurück. Es wird zuerst mit etwas Wasser befeuchtet, dann in wenig Wasser in der Wärme gelöst, die Krystalle werden nach dem Abkühlen zwischen Papier abgepresst und nöthigenfalls nochmals umkrystallisirt. Erst durch längeres Hinstellen über Schwefelsäure werden die farblosen Krystalle dann auch geruchlos, doch ist es schwierig, den Geruch vollständig zu entfernen.

Das Pyrotartrimid bildet farblose feine glänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop rhombische Combinationen von $0P . \infty\check{P} . \infty P$ (mit Winkeln von 92° 30′ und 87° 30′) zeigen. Es schmeckt kühlend, schwach bitter und etwas sauer; es löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether; die Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 66° C. zu einem farblosen Oel, das beim Erkalten eine blättrig krystallinische, fettig anzufühlende Masse bildet; es verdampft schon bei 100° C. und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in dünnen Blättchen; es siedet aber erst über 280° C., ohne dass der Siedpunkt constant bleibt; bei 300° C. verflüchtigt es sich rasch unter Zurücklassung von etwas Kohle.

Das Pyrotartrimid löst sich leicht in den gewöhnlichen Säuren und Basen; beim Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilösung wird es zersetzt in Ammoniak und Brenzweinsäure. Es verbindet sich mit einigen Basen, doch zersetzt es nicht die kohlensauren Salze; seine wässerige Lösung löst beim Digeriren Bleioxyd, die damit gesättigte alkalisch reagirende Flüssigkeit giebt nach dem Verdunsten und Trocknen bei 100° C. eine glänzende, spröde, amorphe Masse, $5 PbO . 2 C_{10}H_7NO_4 + 5 HO$, wohl eine basische Verbindung; einmal getrocknet, ist sie in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Silberoxyd löst sich in wässerigem Pyrotartrimid nicht auf.

Brenzweinsaures Antimonoxyd. Antimonoxyd löst sich nicht in Brenzweinsäure (Arppe), nach Gruner giebt es jedoch ein

[1]) Literatur s. bei neutralem brenzweinsauren Ammoniumoxyd.

brenzweinsaures Antimonoxyd, welches in undeutlichen, gelben Krystallen anschiesst.

Brenzweinsaurer Baryt. 1) Neutrales Salz: $2 BaO . C_{10} H_6 O_6 + 4$ aq. Es scheidet sich beim Sättigen der Säure mit reinem oder kohlensaurem Baryt und Abdampfen der Lösung in kleinen schwach glänzenden, schiefen rhomboidischen Prismen ab; auch fällt es als ein krystallinisches Pulver nieder, wenn die Lösung von Chlorbarium mit einem brenzweinsauren Salze vermischt und dann Alkohol und etwas Ammoniak zugesetzt wird.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° C. die Hälfte, bei 160° C. den übrigen Theil seines Wassers; es löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

2) Zweifach-saures Salz: $BaO . HO . C_{10} H_6 O_6 + 2$ aq. Wenn die Lösung des neutralen Salzes mit so viel Säure, als sie schon enthält, versetzt und dann unter der Luftpumpe oder bei geringer Wärme abgedampft wird, so scheidet sich das doppelt saure Salz in kugeligen, strahlig krystallinischen glänzenden Massen ab. Es verliert bei 90° C. 1 Aeq. Wasser, das zweite Aequivalent geht erst bei 150° C. fort, bei welcher Temperatur auch schon Säuredämpfe auftreten. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, Alkohol entzieht ihm das zweite Aeq. Säure und lässt neutrales Salz zurück.

3) Fünfdrittel-saures Salz: $6 BaO . 4 HO . 5 C_{10} H_6 O_6 + 4$ aq. Beim Umkrystallisiren von doppeltsaurem Barytsalz scheidet sich zuweilen ein weniger saures Salz, entweder in kleinen vier- und sechsseitigen Prismen ab, oder in krystallinischen Büscheln, die aber nach einigen Tagen in der Flüssigkeit auch prismatisch werden. Das Salz ist in Wasser löslich, Alkohol löst freie Säure daraus und lässt neutrales Salz zurück. Es ist vielleicht nur ein Gemenge von saurem mit neutralem Salz.

Brenzweinsaure Beryllerde, saures Salz: $Be_2 O_3 . 9 HO . 6 C_{10} H_6 O_6$. Beryllerdehydrat in der Säure gelöst, hinterlässt beim Verdampfen unter der Luftpumpe eine saure gummiartige Masse, die nach und nach krystallinisch wird. Das saure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung wird durch Kochen nicht getrübt; es schmilzt bei 100° C., und verliert bei dieser Temperatur schon etwas Säure; bis 180° erhitzt, bleibt neutrale brenzweinsaure Beryllerde, $2 . Be_2 O_3 + 3 C_{10} H_6 O_6$, zurück.

Brenzweinsaures Bleioxyd. 1) Neutrales wasserfreies Salz: $2 PbO . C_{10} H_6 O_6$. Beim Kochen von Brenzweinsäure mit Bleioxyd bildet sich grösstentheils ein unlösliches basiches Salz, während aus der Lösung nach dem Eindampfen wasserfreies neutrales Salz krystallisirt.

2) Neutrales wasserhaltendes Salz: $2 PbO . C_{10} H_6 O_6 + 4$ aq. Dieses Salz fällt amorph nieder durch Fällen von brenzweinsaurem Natron mit salpetersaurem Bleioxyd; in einem Ueberschuss des Bleisalzes löst sich der Niederschlag in geringer Menge und scheidet sich beim Stehen daraus in kleinen mikroskopischen Krystallen aus. Die gleiche Verbindung bildet sich durch Fällen von Bleiessig mit freier Brenzweinsäure oder saurem brenzweinsauren Kali. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich in geringer Menge.

3) Zweifach-basisches Salz: $2 PbO . C_{10} H_6 O_6 + 2 PbO$.

Dieses in Wasser ganz unlösliche basische Salz fällt aus neutralem brenzweinsauren Natron durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd nieder; es enthält kein chemisch gebundenes Wasser, zieht leicht Feuchtigkeit an der Luft an. Durch Behandeln mit Ammoniak wird ihm ein Theil der Säure und wenig Base entzogen, wobei dann dreifach basisch brenzweinsaures Bleioxyd: $2\,PbO . C_{10}\,H_6\,O_6 + 4\,PbO$ zurückbleibt, es ist in Wasser unlöslich.

Brenzweinsaures Chromoxyd. Grünes Chromoxydhydrat löst sich selbst in der Siedhitze wenig in Brenzweinsäure; die grüne Lösung enthält noch viel freie Säure.

Das bläulich violette Chromoxyd löst sich in der Kälte leichter darin; die Lösung ist, wenn sie in der Kälte dargestellt war, bläulich violett, beim Abdampfen wird die trockene Masse fast farblos. Neutrales Chromoxydsalz wird durch eine Lösung von brenzweinsaurem Natron nicht gefällt.

Brenzweinsaures Eisenoxyd. 1) Neutrales Salz: $2\,Fe_2O_3 . 3\,C_{10}\,H_6\,O_6$. Das durch Behandeln des sauren Salzes mit Alkohol zurückbleibende fast ziegelfarbene neutrale Salz ist in Wasser unlöslich; es enthält chemisch gebundenes Wasser; bei 200° C. getrocknet, ist es wasserfrei.

2) Sechsfach-saures Salz: $Fe_2\,O_3 . 15\,HO . 9\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 3\,aq$. Dieses saure Salz bildet sich durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in der Kälte; die rothe stark saure Lösung gesteht leicht zu einer rothen krystallinischen Masse. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, durch Behandeln mit Alkohol wird ihm Säure und wenig Eisensalz entzogen, und es bleibt dann das neutrale Salz zurück. Das saure Salz verliert bei 100° C. 3 Aeq. Wasser.

3) Anderthalb-basisches Salz: $Fe_2\,O_3 . C_{10}\,H_6\,O_6 + 5\,HO$. Wird Brenzweinsäure kochend mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat gesättigt, dann die Lösung verdampft und der trockene Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so bleibt ein wenig schleimiges basisches rothes Salz zurück, das sich gut mit Alkohol auswaschen lässt.

Dasselbe basische Salz wird erhalten durch Fällen von möglichst neutralem Eisenchlorid, das aber nicht mit Ammoniak versetzt sein darf, mit brenzweinsaurem Natron. Die rothe Masse ist so schleimig, dass sie sich selbst nicht coliren lässt. Auf Zusatz von Salmiak setzt sich das Eisensalz schnell ab und lässt sich dann abfiltriren und auswaschen, so lange reichlich Salmiak vorhanden ist. Durch Austrocknen des unreinen Salzes an der Luft und Abwaschen des trockenen Salzes erhält man es frei von Salmiak.

Das trockene Salz ist braun, durch Zusatz von Wasser wird es roth und zugleich schleimig, bei Zusatz von sehr viel kaltem Wasser löst es sich fast klar; die Lösung gesteht jedoch in einigen Tagen zu einer gelatinösen, nicht mehr fliessenden Masse. Bei 200° C. längere Zeit getrocknet, hält das Salz noch Wasser zurück.

4) Zweifach-basisches Salz: $4\,Fe_2\,O_3 . 3\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 6\,HO$. Wird die Lösung von Eisenchlorid mit etwas Ammoniak versetzt, bis sie röthlich gefärbt ist, und dann mit brenzweinsaurem Natron gefällt, so entsteht ein rother, in der Kälte nicht schleimiger Niederschlag, der in der Kälte mit Salmiaklösung und zuletzt auch mit reinem Wasser sich vollständig auswaschen lässt; unausgewaschen wird das Salz aber auch leicht gallertartig. Dieses Salz ist basischer als das vorige,

im trockenen Zustande ist es braun, durch Zusatz von Wasser wird es nicht roth wie jenes, sondern mehr braungelb, es löst sich kaum so viel in Wasser, dass dieses eine schwache Färbung annimmt.

4) Neunfach-basisches Salz: $6 Fe_2 O_3 . C_{10} H_6 O_6 + 6 HO$. Wird das Eisenchlorid zuerst mit so viel Ammoniak versetzt, als ihm ohne Fällung von Eisenoxyd zugesetzt werden kann, und dann mit überschüssigem brenzweinsauren Natron gefällt, so schlägt sich neunfach-basisches Salz nieder, das sich leicht filtriren und auswaschen lässt. Getrocknet ist es hart und zerreiblich; nicht löslich in Wasser, schwierig in Essigsäure; bei 200° C. getrocknet ist es wasserfrei.

5) Ueberbasisches Salz: $18 Fe_2 O_3 . C_{10} H_6 O_6 + 20 H O$. Werden die vorhergehenden basischen Salze mit überschüssigem Ammoniak digerirt, so bleibt ein überbasisches Salz, vom Ansehen des Eisenoxydhydrats zurück, vielleicht ein Gemenge von Hydrat mit basischem Salz. Es ist in Wasser unlöslich; bei 200° C. verliert es 20 Aeq. Wasser.

Die Verbindungen zwischen Eisenoxyd und Brenzweinsäure zeigen in der Zusammensetzung, im Verhalten und im Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Bernsteinsäure.

Brenzweinsaures Eisenoxydul. Lösliche brenzweinsaure Salze werden durch schwefelsaures Eisenoxydul nicht gefällt. Eisenfeile löst sich besonders in der Wärme unter starker Wasserstoffentwickelung in Brenzweinsäure auf; die Lösung absorbirt rasch an der Luft Sauerstoff und färbt sich roth.

Brenzweinsaures Kadmiumoxyd. Neutrales Salz. Es sind zwei verschiedene wasserhaltende Salze dargestellt: 1) $2 CdO . C_{10} H_6 O_6 + 6$ aq. Wird Brenzweinsäure mit Kadmiumoxydhydrat oder mit kohlensaurem Kadmiumoxyd gesättigt, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse, in der sich bald weisse Sterne zeigen; mit wenig Wasser behandelt und über Schwefelsäure verdampft, setzt sich das neutrale Salz als weisse pulverförmige Masse ab, durch Abpressen zwischen Papier wird es von anhängender Säure gereinigt. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, die Lösung wird durch Alkohol gefällt; bis 200° C. erhitzt, verliert es nur 4 Aeq. Wasser, dabei beginnt aber schon die Zersetzung des Salzes, so dass also das bei der angegebenen Temperatur getrocknete Salz noch 2 Aeq. Wasser enthält: $2 CdO . C_{10} H_6 O_6 + 2 HO$.

2) $2 CdO . C_{10} H_6 O_6 + 4$ aq. Das aus der wässerigen Lösung des nicht getrockneten Salzes durch Alkohol gefällte Salz enthält weniger Wasser als das vorige; es verliert bei 100° C. die Hälfte seines Wassers, bei 200° C. wird es wasserfrei, wodurch es sich von dem aus Wasser krystallisirten Salz wesentlich unterscheidet.

Brenzweinsaures Kali. 1) Neutrales Salz: $2 KO . C_{10} H_6 O_6 + 2$ aq. Zur Darstellung dieses Salzes muss die Säure sehr genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Lösung bei gelinder Wärme oder im Vacuum abgedampft werden. Die syrupsdicke Flüssigkeit gesteht dann vollständig zu einer krystallinischen Masse, die aber entweder doppelt-brenzweinsaures Salz oder andrerseits freies kohlensaures Kali enthält, wenn die Säure nicht ganz genau neutralisirt war.

Das reine neutrale Salz enthält Wasser, dessen Menge nicht zu bestimmen ist, denn es zerfliesst an feuchter Luft; an trockener oder in auf 25° C. erwärmter Luft verliert es das Wasser und verwandelt sich

unter bemerkbarer Volumvergrösserung in eine warzenförmige Masse die aus mikroskopischen säulenförmigen Krystallen besteht. Dieses Salz ist zerfliesslich, enthält 2 Aeq. Wasser, welches erst bei 200°C. entweicht; wenig über diese Temperatur erwärmt schmilzt es ohne sich zu zersetzen. Das wasserhaltige Salz ist in Alkohol, selbst im absoluten, wenigstens in der Wärme löslich; das wasserfreie Salz löst sich leicht in Wasser, ist auch zerfliesslich, löst sich aber nicht in Alkohol.

2) Zweifach-saures Salz: $KO . HO . C_{10} H_6 O_6$. Das saure Salz wird erhalten, indem 1 Thl. Brenzweinsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann noch 1 Thl. Säure der Lösung zugesetzt wird. Die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen grosse durchsichtige Krystalle, welche schiefe rhombische Prismen sind. Dieses saure Kalisalz krystallisirt leichter als irgend ein anderes brenzweinsaures Salz; es verändert sich selbst an feuchter Luft nicht, ist leicht löslich in Wasser, doch weniger leicht als das neutrale Salz, daher schlägt es sich nieder, und zwar krystallinisch, wenn eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes mit Brenzweinsäure zersetzt wird. Absoluter Alkohol löst das Salz schwierig auf, wie es scheint, indem er es theilweise zersetzt; eine wässerige Lösung wird durch starken Alkohol getrübt. Das Salz verändert selbst bei 200°C. sein Gewicht nicht.

Brenzweinsaurer Kalk. 1) Neutrales Salz: $2 CaO . C_{10}H_6O_6 + 4$ aq. Wird eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit einer concentrirten Lösung von brenzweinsaurem Kali versetzt, so schlägt sich das Kalksalz als ein krystallinisches Pulver nieder. Man erhält es auch durch Sättigen der freien Säure mit Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk in der Wärme und Abdampfen der Lösung. Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen. Das Salz braucht, nachdem es einmal sich abgesetzt hat, 100 Thle. kochendes Wasser zur Lösung; es löst sich nicht in Alkohol, leicht in Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure. Bei 160°C. verliert es 4 Aeq. Wasser.

2) Sechsfach-saures Salz: $CaO . 5 HO . 3 C_{10} H_6 O_6 + 2$ aq. Wird das neutrale Kalksalz in überschüssiger wässeriger Brenzweinsäure gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so bilden sich kleine Krystalle eines sauren Salzes, welches bis 110° C. erwärmt, 2 Aeq. Wasser verliert; bei dieser Temperatur zeigen sich aber auch schon Dämpfe von freier Brenzweinsäure. Die leichte Löslichkeit des Salzes in Wasser und die Form der Krystalle, welche eine andere ist, als die des neutralen Salzes oder der freien Säure, sprechen dafür, dass der Körper wirklich ein saures Salz ist, jedenfalls ist es aber eine sehr lose Verbindung.

Ein zweifach-saures Salz konnte nicht erhalten werden; wurde neutraler brenzweinsaurer Kalk in Lösung mit so viel Brenzweinsäure versetzt, als er schon enthielt, so schieden sich beim ruhigen Stehen der Lösung zuerst Krystalle von neutralem Salze aus, später efflorescirte freie Säure.

Brenzweinsaures Kobaltoxydul. Durch Sättigen von Brenzweinsäure mit Kobaltoxydulhydrat wird eine saure Flüssigkeit erhalten, die beim Abdampfen zu einer krystallinischen Masse gesteht, in welcher weisse Säurekrystalle, gemengt mit den rothen Krystallen des Kobaltsalzes, zu erkennen sind; beide konnten nicht getrennt und daher die Zusammensetzung des Salzes nicht bestimmt werden. Das Kobaltsalz ist schwierig in Wasser löslich, und die Lösung wird selbst durch

Kochen nicht klar; Alkohol fällt aus der Lösung fünffach-basisch-brenzweinsaures Kobaltoxydul in schön rothen Flocken; dieses Salz ist $2\,CoO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 8\,CoO + 12\,HO$. Beim Erwärmen wird es blau, und bei 200° C. verliert es alles Wasser.

Brenzweinsaures Kobaltoxydul-Ammoniak wird als krystallinisches rosenrothes Pulver erhalten durch Sättigen des sauren Kobaltsalzes mit Ammoniak. Es wird durch Wasser zersetzt.

Brenzweinsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 4\,HO$. Brenzweinsaures Natron fällt die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; der Niederschlag ist neutrales Kupfersalz, es ist amorph, bläulich grün, in Wasser und Alkohol unlöslich; wird bei 130° C. wasserfrei, über 200° C. erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung von Dämpfen, die einen eigenthümlichen, der Buttersäure ähnlichen Geruch haben. Das Kupfersalz löst sich leicht in Ammoniak, beim Abdampfen der Lösung setzt sich basisches Salz: Zweifach-basisch brenzweinsaures Kupferoxyd, $2\,CuO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 2\,CuO\,.\,4\,HO$, in schmutzig blauen Flocken ab.

Brenzweinsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $(2\,CuO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6) + NH_3 + 2\,HO$ (?). Wird brenzweinsaures Kupferoxyd in Ammoniak gelöst und die schön violette Lösung im Vacuum verdampft, so bleibt das Ammoniaksalz als eine gummiartige Masse zurück; 100 Thle. wasserfreies Kupfersalz geben 115,5 Thle. des Doppelsalzes (wonach Arppe die Zusammensetzung des Kupferoxyd-Ammoniaksalzes berechnet hat).

Brenzweinsaures Kupferoxydul scheint nicht zu existiren, denn Kupferoxydulhydrat wird von der Brenzweinsäure in dem Maasse nur gelöst, als es sich oxydirt.

Brenzweinsaure Magnesia, neutrale. 1) Amorphes Salz: $2\,MgO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 8$ aq. Das Salz wird durch Sättigen der Säure mit basisch-kohlensaurer Magnesia erhalten; beim Abdampfen der Lösung unter der Glocke der Luftpumpe wird die Masse zuerst zähe, gummiartig, dann allmälig trocken und zerreiblich. Dieses Salz verliert bei 100° C. nur einen Theil seines Wassers, bei 170° C. getrocknet bleibt ein Salz mit 2 Aeq. Wasser zurück: $2\,MgO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 2\,HO$; bei höherer Temperatur als die angegebene, lässt sich das Salz nicht ohne Zersetzung erhitzen.

2) Krystallinisches Salz: $2\,MgO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_6 + 12$ aq. Wird die neutrale Lösung der Magnesia in Brenzweinsäure bis zur Syrupsdicke abgedampft und dann mit wenig Wasser angerührt, so fängt die Masse bald an krystallinisch zu werden, und in einigen Stunden ist sie so vollständig durch und durch krystallisirt, dass keine Flüssigkeit zurückbleibt. — Dieses Salz bildet zweigliedrige Krystalle; es ist leicht löslich und unterscheidet sich von dem vorigen wesentlich durch seine krystallinische Beschaffenheit, sowie dadurch, dass es schon bei 130° C. ganz wasserfrei und bei 200° C. noch nicht zersetzt wird.

Die brenzweinsaure Magnesia, die gummiartige wie die krystallinische, löst sich leicht in Wasser; Alkohol löst die Salze nicht, fällt aber die wässerige Lösung derselben; Ammoniak fällt aus ihren Lösungen reines Bittererdehydrat.

In der wässerigen Lösung des krystallinischen Salzes bilden sich beim Abdampfen leicht wieder Krystalle, aus der wässerigen Lösung

des gummiartigen Salzes aber erst durch Behandeln der syrupdicken Flüssigkeit mit wenig Wasser in der angegebenen Weise.

Brenzweinsaures Manganoxydul: 2 MnO . $C_{10}H_8O_6$ + 6 HO. Die Brenzweinsäure löst das kohlensaure Manganoxydul in der Wärme leicht auf; aus der etwas sauren wenig abgedampften Flüssigkeit fällt starker Alkohol einen flockigen Niederschlag, der bald körnig wird, aber auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches erkennen lässt. Dieses Salz hat einen Stich ins Röthliche, es löst sich leicht in Wasser, Alkohol fällt die Lösung; bei 200° C. getrocknet hält es noch 2 Aeq. Wasser zurück.

Brenzweinsaures Methyloxyd. Wird eine Lösung von Brenzweinsäure in Holzgeist mit Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit dann mit Chlorcalcium und kohlensaurer Magnesia behandelt und destillirt, so erhält man ein gelbliches, scharf riechendes Oel, welches schwerer ist als Wasser. Die Zusammensetzung dieses Oels ist nicht untersucht.

Brenzweinsaures Natron. 1) Neutrales Salz: 2 NaO . $C_{10}H_6O_6$ + 12 aq. Aus der durch Sättigen von Brenzweinsäure mit kohlensaurem Natron erhaltenen Lösung krystallisirt bei sehr langsamem Verdampfen das neutrale Salz in grossen blättrigen Krystallen; beim schnelleren Verdampfen gesteht die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei. Das Natronsalz ist weiss, verwittert schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei 200° C. getrocknet ist es wasserfrei; löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

2) Zweifach-saures Salz: NaO . HO . $C_{10}H_6O_6$. Dieses Salz wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt, es krystallisirt in sehr kleinen vierseitigen rhombischen Prismen; es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alhohol; war es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so verändert es sein Gewicht auch bei 200° C. nicht.

Ein Doppelsalz von brenzweinsaurem Kali und Natron konnte nicht dargestellt werden.

Brenzweinsaures Nickeloxyd. 1) Neutrales: 2 NiO . $C_{10}H_6O_6$ + 4 aq. Das Salz wird erhalten durch Behandlung der trockenen sauren Verbindung mit Alkohol; es bleibt als ein grünes krystallinisches Pulver zurück, ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol; bei 200° C. verliert es etwa ³/₄ seines Wassergehalts; es verträgt eine sehr hohe Temperatur, ehe es zersetzt wird.

2) Vierfach-saures Salz: NiO . 3 HO . 2 $C_{10}H_6O_6$ + 2 aq. Nickeloxydulhydrat löst sich ziemlich gut in Brenzweinsäure; beim Verdampfen der Lösung im Vacuum wird die Masse zuerst gummiartig, später krystallinisch. Das so erhaltene grüne saure Salz ist in Wasser löslich, durch Alkohol wird es zersetzt, bei 115° C. schmilzt es und verliert nur 1 Aeq. Wasser, so dass das getrocknete Salz NiO . 3 HO . 2 $C_{10}H_6O_6$ + HO ist; bei 120° C. dampft aus dem Salz schon etwas Säure fort.

Brenzweinsaures Platinoxyd. Brenzweinsaures Natron fällt das Platinchlorid. Der gelblich braune Niederschlag wird aber bald zu schwarzem metallischen Platin.

Brenzweinsaures Quecksilberoxyd. Brenzweinsaures Natron bringt in Quecksilberchloridlösung nur einen schwachen Niederschlag hervor. — Quecksilberoxyd löst sich in der freien Säure beim

Kochen leicht auf; die Lösung hinterlässt beim Eintrocknen eine aus kleinen Körnern bestehende, aber durchaus unkrystallinische Masse, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist.

Brenzweinsaures Queksilberoxydul. Wird eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit brenzweinsaurem Natron versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist, sich aber in Salpetersäure und selbst in überschüssigem brenzweinsauren Natron mit Leichtigkeit löst.

Brenzweinsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{10} H_6 O_6$. Dieses Salz wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit brenzweinsaurem Natron und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser erhalten. Der trockene Niederschlag ist weiss und besteht aus mikroskopischen nadelförmigen Krystallen; das feuchte Salz schwärzt sich leicht an der Luft; es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Salpetersäure, in Essigsäure und selbst in Brenzweinsäure, aus der letzten Lösung krystallisirt beim Abdampfen das neutrale Salz unverändert.

Brenzweinsaures Silberoxydul. Erhitzt man das brenzweinsaure Silberoxyd im Wasserstoffgasstrom auf 100° bis 120° C., so wird es gelblich, und hinterlässt beim Behandeln mit Kali oder Ammoniak schwarzes nicht metallisches Pulver (Silberoxydul ?).

Brenzweinsaurer Strontian. 1) Neutrales Salz: $2 SrO . C_{10} H_6 O_6 + 2$ aq. Durch Lösen von kohlensaurem Strontian in wässeriger freier erhitzter Säure und Abdampfen der Lösung wird das neutrale Salz in kleinen prismatischen Krystallen erhalten. Es löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

2) Zweifach-saures Salz: $SrO . HO . C_{10} H_6 O_6 + 2$ aq. — Wird die Lösung des neutralen Salzes mit hinlänglich freier Säure versetzt, so entstehen beim Abdampfen kleine perlmutterglänzende Krystalle, aus mikroskopischen dünnen sechsseitigen Blättchen bestehend. In Wasser ist das Salz leicht löslich, Alkohol zersetzt es in freie Säure und neutrales Salz.

Brenzweinsaure Thonerde; anderthalb-basisches Salz: $Al_2 O_3 . C_{10} H_6 O_6 + 3 HO$ oder vielleicht $2 (Al_2 O_3 . C_{10} H_6 O_6) + 5 HO$. Wird Brenzweinsäure mit hinreichend Thonerdehydrat erhitzt, so scheidet sich dieses basische Salz als ein schweres dichtes Pulver ab. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällen von Chloraluminium mit brenzweinsaurem Natron. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen; er ist unlöslich in Wasser; verliert bei 200° C. einen Theil seines Wassers, und es bleibt $Al_2 O_3 . C_{10} H_6 O_6 + HO$.

Brenzweinsaures Uranoxyd, zweifach-basisches: $4 Ur_2O_3 . 3 C_{10} H_6 O_6 + 6 HO$. Uranoxydhydrat löst sich sehr leicht in Brenzweinsäure; ist die Säure vollständig gesättigt und wird die Lösung sodann in der Wärme verdampft, so scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, welches getrocknet fast weiss aussieht. Es ist in Wasser leicht löslich, die gelb gefärbte Lösung wird durch Alkohol gefällt. Dieses gefällte Salz hat die angegebene Zusammensetzung, es wird durch Trocknen bis zu 200° C. wasserfrei.

Wird die wässerige Lösung des Salzes mit etwas freier Brenzweinsäure versetzt und abgedampft, so erhält man eine gelbe krystallinische Masse.

Brenzweinsaures Wismuthoxyd, zweifach-basisches:

$4 Bi_2 O_3 . 3 C_{10} H_6 O_6 + 4 HO$. Frisch gefälltes Wismuthoxydhydrat löst sich bei gelinder Wärme, aber sehr langsam, in Brenzweinsäure; die saure Lösung abgedampft, wird beim Aufkochen trübe, klärt sich indessen wieder beim Erkalten; sie wird durch Wasser zersetzt, der Niederschlag vermehrt sich in der Wärme, wenn nicht zu viel Wasser vorhanden ist. Alkohol zersetzt die saure Lösung auch. Beide Niederschläge, der durch Wasser und der durch Alkohol gebildete, haben dieselbe Zusammensetzung; bei 200° C. getrocknet ist das Salz wasserfrei.

Brenzweinsaures Zinkoxyd. 1) Neutrales wasserfreies Salz: $2 ZnO . C_{10} H_6 O_6$. Zink löst sich in Brenzweinsäure nur langsam auf, Zinkoxyd dagegen leicht und in grosser Menge. Wird die noch merkbar saure nicht ganz mit Zink gesättigte Lösung mit Alkohol zersetzt, so fällt neutrales wasserfreies Salz als ein sehr leichtes Pulver nieder. Dieses neutrale Salz ist in warmem Wasser vollständig löslich ohne Zersetzung; die klare Lösung trübt sich aber beim Kochen. Bei 100°C. getrocknet, ist das Salz wasserfrei.

2) Neutrales wasserhaltendes Salz: a) $2 ZnO . C_{10} H_6 O_6 + 2 aq$. Wird die Brenzweinsäure mit Zinkoxyd gesättigt, die Lösung eingedampft und die resultirende gummiartige Masse mit Alkohol übergossen, so bildet sich ein käseartiger Niederschlag, der nach einiger Zeit dicht und körnig wird; man reinigt ihn durch Auswaschen mit Alkohol. Dieses Salz wird erst beim Erhitzen bis gegen 200° C. wasserfrei. Durch Wasser wird es zersetzt, indem basisch-brenzweinsaures Zinkoxyd zurückbleibt.

b) $2 ZnO . C_{10} H_6 O_6 + 6 aq$. Wird Brenzweinsäure kochend mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt und die Lösung abgedampft, so bildet sich eine gummiartige Masse, in der allmälig weisse Körnchen entstehen; mit Wasser übergossen, wird die ganze Masse weiss und körnig, und kann dann durch Abpressen zwischen Papier gereinigt werden. Das Salz ist vollständig in Wasser löslich. Bei 200° C., bei welcher Temperatur es anfängt sich zu zersetzen, verliert es nur 4 Aeq. Wasser.

3) Zweifach-basisches Salz: $2 ZnO . C_{10}H_6O_6 + 2 (ZnO . HO)$. Dieses weisse Salz bleibt beim Behandeln des trockenen neutralen Salzes mit Wasser zurück.

Brenzweinsaures Zinnoxydul, zweifach-basisches: $4 SnO . C_{10} H_6 O_6$. Zinnoxydul löst sich in der freien Säure, die Lösung trübt sich aber bald durch Bildung eines gelblichen basischen Salzes; das Filtrat wird durch Wasser wie durch Alkohol stark gefällt, indem sich das basische Salz von der angegebenen Zusammensetzung abscheidet. Das Salz ist wasserfrei, es verliert selbst bei 200° C. nichts am Gewicht; kochendes Wasser zersetzt es, wobei eine geringe Menge sich löst, der grössere Theil aber ungelöst zurückbleibt. *Fe.*

Breunnerit ist eine Varietät des Magnesit, welche sich besonders in Tirol, wie im Zillerthal, Pfitschthal, Fassathal, Ultenthal, zu Hall, ausserdem auch am St. Gotthard, in Norwegen, auf der schottischen Insel Unst, und in Nordamerica gefunden hat und nachden Analysen von Stromeyer [1]), Walmstedt [2]), Brooke [3]), Magnus [4]), Joy [5]),

[1]) Gött. gel. Anz. 1837, St. 158. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. XXXV, S. 338. — [3]) Annal. of phil. n. s. T. V, p. 382 — [4]) Pogg. Annal. Bd. X, S. 145. — [5]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1853, S. 848.

und Hunt[1]) vorherrschend kohlensaure Magnesia enthält, worin wechselnde Mengen von kohlensaurem Eisenoxydul (bis 17 Proc.) jene vertreten, zum Theil auch etwas Manganoxydul vorkommt. Er bildet eingewachsene Krystalle, stumpfe Rhomboëder R = 107° 22′, zum Theil mit $\frac{1}{2}$ R′ = 136° 53′, oder derbe Massen mit körniger oder stängliger Absonderung, vollkommen spaltbar parallel R, farblos, weiss, grau, gelb, braun, grün, schwarz, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; auf Krystallflächen glasartig, auf Spaltungsflächen etwas perlmutterartig glänzend; Härte = 4,0 bis 4,5; specif. Gewicht = 2,9 bis 3,2. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, grau oder schwarz und dem Magnete folgsam werdend, mit Flüssen Eisenreaction zeigend; in erwärmten Säuren mit Brausen auflöslich. Wegen des Eisengehaltes auch Eisentalkspath, Eisenkalkspath, nach Walmstedt auch Walmstedtit benannt. *K.*

Brevicit, benannt nach dem Fundorte Brevig in Norwegen, wurde nach der Analyse Sondén's[2]) als eine eigene Species betrachtet, weil darin 43,88 Kieselsäure, 28,39 Thonerde, 10,32 Natron, 6,88 Kalk, 0,21 Magnesia, 9,63 Wasser gefunden wurden, obgleich die übrigen Eigenschaften sehr nahe denen des Natrolith stehen. Das Mineral bildet weisse, strahlige oder blättrige Massen, welche aus linearen prismatischen Krystallen zusammengesetzt sind. Spätere Untersuchungen deutlicher Krystalle dieses Minerals ergaben nach G. Rose[3]) und Kenngott[4]), dass sie mit denen des Natrolith vollkommen übereinstimmen und da Körte's Analyse der von G. Rose untersuchten Krystalle die Zusammensetzung des Natrolith und nur Spuren von Kalk zeigte, so ist es wohl als ausgemacht anzusehen, dass der Brevicit Natrolith ist. Im Uebrigen würde ein Kalkgehalt, wie ihn Sondén fand, die Sache nur in soweit ändern, als der Brevicit dann eine kalkhaltige Varietät des Natroliths darstellte. *K.*

Brewsterit, Diagonit, megalogoner Kuphonspath, ein durch seinen Gehalt an Strontian und Baryt unter anderen verwandten sogenannten zeolithischen Mineralen ausgezeichnetes, ziemlich seltenes Mineral, welches klinorhombisch krystallisirt und bis jetzt nur krystallisirt gefunden wurde. Die säulenförmigen Krystalle haben in der verticalen Zone gewöhnlich viele Flächen und am Ende ein sehr stumpfes wenig geneigtes Längsdoma, dessen Endkante auch durch die Basisflächen abgestumpft erscheint. Vollkommene Spaltbarkeit parallel den Längsflächen. Weiss, grau oder gelblich und grünlich, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend, auf den Längs- und den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend; Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 2,1 bis 2,2. Vor dem Löthrohre mit Schäumen und Aufblähen schmelzbar, in Salzsäure auflöslich, Kieselgallerte abscheidend. Nach den Analysen Connel's[5]) und Th. Thomson's[6]) berechnete Rammelsberg die Formel: $5(RO . SiO_3) + 3(2Al_2O_3 . 5SiO_3) + 25HO$, worin

---

[1]) Sill. Amer. Journ. Bd. XIX, S. 429. — [2]) Berzelius' Jahresber. Bd. XIV, S. 176. — [3]) Dessen krystallochemisches Mineralsystem, S. 95. — [4]) Uebers. min. Forsch. 1852, S. 54. — [5]) Edinb. n. ph. Journ. T. XIV, p. 35. — [6]) Outlines of Mineralogy, Geology and mineral Analysis Bd. I, S. 348.

RO = SrO und BaO mit etwas CaO. Damour[1]) beobachtete, dass der Brewsterit bei 130° bis 190° C. 8,20 Proc. Wasser verliert, bis zu 220° C. erhitzt 10 Proc. und bei Rothgluth 13,30 Proc. Hiernach liesse sich auch die Formel des Minerals $2 [SrO . Al_2O_3 + 3 (HO . SiO_3)] + [BaO . Al_2O_3 + 3 (3 HO . 2 SiO_3)]$ aufstellen. Es findet sich besonders am *Giants-Causeway* in Irland und zu Strontian in Schottland. *K.*

Brindonia indica. Die Früchte dieser zu der Familie der Guttiferen gehörenden Pflanze sind von J. Bouis und d'Oliveira Pimental[2]) untersucht. Das Pericarpium der Frucht dient zu Goa als Gewürz; der blutrothe saure Saft wird zur Limonade verwendet. Die rothbraunen und convexen Samen, von der Grösse einer Bohne, sind geschmacklos, sie enthalten 1,7 Proc. Stickstoff und 30 Proc. Fett; aus dem mit Aether extrahirten Samen erhält man einen schön rothen, in Wasser oder Alkohol löslichen, in Aether und Säure unlöslichen Farbstoff. Die Samen geben, trocken gepresst, kein Fett, sondern erst nachdem sie durch Wasserdampf erweicht sind; das Fett ist fast weiss, bei 40° C. schmelzbar, wenig löslich in Alkohol, leicht verseifbar; dabei bildet sich Sterarinsäure (50 Proc. von Fett) und eine flüssige Fettsäure, wahrscheinlich Oelsäure.

Durch Krystallisation lässt sich aus dem Fett der Brindonia reines Tristearin darstellen ($= C_{114} H_{110} O_{12} = C_6 H_5 O_3 + 3 . C_{36} H_{35} O_3$), welches sehr spröde ist und durchsichtiger, als das aus Hammelstalg erhaltene Stearin. *Fe.*

Britaniametall, Britanniametall. Diese bekannte, besonders zu Theegeschirren u. dergl. häufig (namentlich in Birmingham) verarbeitete Metalllegirung von bläulicher, dem Platin ähnlicher Farbe, besteht hauptsächlich aus Zinn, dem etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_9$ Antimon zugesetzt ist, um es härter zu machen; es enthält ausserdem zuweilen noch geringe Mengen Zink, Kupfer, Wismuth, Eisen, Blei u. s. w., welche Metalle zum Theil durch Anwendung von unreinem Zinn oder Antimon in die Legirung kommen. Das Britanniametall ist härter als reines oder bleihaltendes Zinn und nimmt beim Poliren schönen Glanz an, es lässt sich feilen, ohne den Hieb der Feilen zu verschmieren; das specif. Gewicht eines gegossenen Metalls (Analyse 1) fand Karmarsch = 7,361; eines gewalzten Blechs (Analyse 2) = 7,339 bis 7,325, ein Draht von 0,026 Par. Zoll Dicke riss bei 3,2 bis 3,5 Pfd. Belastung.

Als Beispiel über die Zusammensetzung solcher Legirung mögen folgende Analysen dienen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Zinn	90,7	90,6	85,7	90,6	91,5	89,3	81,9
Antimon	9,2	9,4	10,4	7,8	7,0	7,1	9,2
Kupfer	0,09	0,03	1,0	1,4	1,4	1,8	1,8
Zink	—	—	2,9	—	—	—	—
Blei und Eisen	Spur.	Spur.	Spur.	Spur.	Spur.	—	—
Wismuth	—	—	—	—	—	1,8	—

Fe.

[1]) Compt. rend. T. XLIV, p. 975. — [2]) Compt. rend. d. l'acad. T. XLIV, p. 1855; Chem. Centralbl. 1857, S. 607; Kopp u. Will. Jahresber. 1857, S. 386.

Brithynalliat wurde von Breithaupt die arsenige Säure genannt.

Brithyn-Allophan, syn. für das zu Schlackenwalde in Böhmen und zu Ramsdorf bei Saalfeld vorkommende Kupfer-Manganerz, welches hauptsächlich Manganoxyd, Kupferoxyd und Wasser enthält.

Brithynsalz, hemisprismatisches, syn. Brongniartin.

Brithynsalz, prismatisches, syn. Polyhalit, Bd. VI, S. 623.

Brochantit, prismatischer Dystom-Malachit, Krisuvigit, Königin. Das ziemlich seltene Mineral krystallisirt orthorhombisch, vorherrschend die Combination des Prisma $\infty P = 104^0 10'$, der Längsflächen, des Querdoma $\bar{P}\infty = 114^0 30'$ und des Längsdoma $\breve{P}\infty = 101^0 52'$ bildend, woran auch noch andere Flächen vorkommen; vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen. Die Krystalle prismatisch und tafelartig, aufgewachsen oder zu nierenförmigen Gruppen mit stängliger Absonderung verwachsen, auch derb mit krystallinisch-körniger Absonderung. Smaragd- bis schwärzlichgrün, glasartig, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend; durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, Strich hellgrün; Härte = 3,5 bis 4,5; specif. Gewicht = 3,78 bis 3,87. Im Glaskolben erhitzt schwarz werdend und Wasser, mit Kohlenpulver gemengt, schweflige Säure gebend, auf Kohle vor dem Löthrohre schmelzbar, zuletzt ein Kupferkorn hinterlassend. In Säuren auflöslich. Die Analysen des von Rezbanya in Ungarn nach Magnus [1]), des aus Mexiko nach Berthier [2]) des von Island, des sogenannten Krisuvigit von Krisuvig daselbst nach Forchhammer [3]) führen zu der Formel: $3(CuO.\text{H}O) + CuO.SO_3$. Rivot [4]) fand in einem krystallisirten Brochantit ziemlich abweichende Mengen Kupferoxyd und etwas Kohlensäure, wahrscheinlich in Folge von beigemengtem Malachit oder in Folge beginnender Zersetzung. Becquerel [5]) erhielt krystallisirten Brochantit, indem er ein Stück porösen Kalkes in Contact mit einer gesättigten Auflösung schwefelsauren Kupferoxyds brachte. — Früher trennte man den Krisuvigit von Krisuvig in Island und den Königin vom Werchoturiegebirge in Sibirien vom Brochantit, doch gestatten ihre Eigenschaften die Vereinigung, wenn auch die letzere noch nicht durch die Analyse bestätigt ist. *K.*

Broddbo-Tantalit, Finbo-Tantalit, Kassitero-Tantal wurde gegenüber dem Kinito-Tantalit (Tamela-Tantalit, Sidero-Tantal) der Tantalit von Broddbo bei Fahlun und von Finbo in Schweden genannt, welcher durch seinen Zinngehalt sich unterscheidet. Dadurch dass die Zinnsäure, SnO_2 einen Theil der Tantalsäure, TaO_2 (nach H. Rose's Schreibweise), vertritt, werden einzelne Eigenschaften etwas verändert, das specifische Gewicht namentlich vermindert, doch erscheint es für jetzt zweckmässiger, darnach nur die Varietäten des Tantalits

---

1) Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 141; Bd. LXII. S. 138. — 2) Annal. d. chim. et de phys. [2.] T. L, p. 360. — 3) Berz. Jahresber. XXIII, S. 264. — 4) Annal. des Min. T. III, p. 740. — 5) Sill. Amer. Journ. T. XIV, p. 423.

zu unterscheiden. Obgleich das Nähere über den Tantalit und die Trennung wegen des Zinngehaltes unter dem Artikel Tantalit angegeben werden wird, ist hier nur auf die neueste Untersuchung A. E. Nordenskiöld's [1]) aufmerksam zu machen, welcher den Tantalit von Skogböle in Kimito und den von Härkäsaari in Tamela untersuchte. Es zeigte sich in Folge seiner Untersuchungen, dass zunächst die Unterscheidung nach den Fundorten nur Unklarheit hervorruft, indem an demselben Fundorte Skogböle in Kimito schwerer und leichter Tantalit vorkommen, weshalb auch die neue Benennung Skogbölit und Ixiolit die Verwirrung der Namen Finbo-, Broddbo-, Kimito- und Tamela-Tantalit nicht aufhebt. Der Tantalit ist wesentlich tantalsaures Eisen- und Manganoxydul, worin wie bei dem Wolframit die beiden Oxydule mit einander in den Mengen wechseln; einige Tantalite enthalten neben Tantalsäure etwas Zinnsäure, und dann ist die von Hausmann [2]) gewählte Benennung Kassitero-Tantal jedenfalls die zweckmässigste, um weiteren Missverständnissen auszuweichen. *K.*

Brokolikohl. Th. Richardson [3]) hat in den Blättern dieser Pflanze 1,7, in den Wurzeln 1,0 Asche gefunden; diese besteht in 100 Theilen:

	Asche der Blätter	der Wurzeln.
Kali	22,1	47,2
Natron	7,5	—
Kalk	26,4	4,7
Magnesia	3,4	3,9
Schwefelsäure	16,1	10,3
Kieselerde	1,8	0,7
Phosphorsäure	16,6	24,8
Phosphorsaures Eisenoxyd	6,2	2,1
Chlorkalium	—	6,2

Fe.

Brom (von βρωμος, der Gestank, üble Geruch). Nichtmetallisches Element. Aequivalentgewicht 80,0 (oder 1000,0); das Atomgewicht = 40,0 (oder 500,0). Zeichen des Aequivalents oder Doppelatoms = Br.

Das Brom gehört zu den Gruppen von Elementen, welche Berzelius als Halogene oder Salzbilder bezeichnet; es steht seinen Eigenschaften nach zwischen Chlor und Jod. Es ward 1826 von Balard in dem Wasser des Mittelmeeres entdeckt und von ihm, später von Serullas und von Löwig, seinen wichtigsten Eigenschaften nach untersucht. Nachdem das Brom im Wasser des Mittelmeers aufgefunden war, fand man es bald auch im Wasser der Nordsee und der Ostsee, im Wasser des Adriatischen und Todten Meeres, in der Mutterlauge der Kreuznacher Saline und in einigen Fucus-Arten. Man hat jetzt Bromverbindungen vielfach nachgewiesen und darf annehmen, dass sie überall, wenn auch in sehr geringer Menge, neben den Chlorverbindungen vorkommen; Brom findet sich daher wohl stets im Meerwasser, wie in den Salzsoolen und darum auch wohl im Kochsalz; es findet sich in manchem Steinsalz und in verschiedenen Mineralwässern, namentlich

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CI, S. 625. — [2]) Handb. der Mineral. Bd. II, S. 963.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Anhang.

solchen, die Kochsalz enthalten. Ueberdies findet es sich in vielen Seepflanzen, in verschiedenen Algen, dem *Sphaerococcus crispus* (Caragheen-Moos), dem Seeschwamm, sowie in Seethieren, den Häringen, im Leberthran u. s. w. Man hat es auch im Mineralreich gefunden, zuerst in einem Hornsilber von Mexico, später auch in Silbererzen von Chile und von Huelgoeth in der Bretagne; dann in schlesischem Zinkerz (Menzel und Cochler), in den Steinkohlen (Duflos) und im Gaswasser (Mené). Auch im Chilisalpeter findet sich neben Jod etwas Brom, aber hier ist es in geringerer Menge als jenes, während es sonst meistens in grösserer Menge sich findet. E. Marchand hält es für wahrscheinlich, dass nicht nur die Mineralwässer, in denen es jetzt sehr häufig nachgewiesen ist, sondern dass auch alles Brunnenwasser, wie auch Regen- und Schneewasser Brom enthalte; es fragt sich nur, welche Quantitäten desselben man abdampfen müsste, um nachweisbare Spuren zu finden. Nach Grange soll Brom im normalen Menschenharn vorkommen, und zwar in grösserer Menge als es sich in dem genossenen Trinkwasser findet; überall soll es neben Jod und Chlor in den gewöhnlichen Nahrungsmitteln enthalten sein. Das Brom ist danach jedenfalls sehr verbreitet in der Natur anzutreffen, nur findet es sich nie frei, was bei seiner grossen Verwandtschaft zu anderen Körpern begreiflich ist; hauptsächlich kommt es in der Form von Bromnatrium und Brommagnesium vor, doch ist die relative Menge der vorhandenen Bromverbindungen klein; in 1 Liter verschiedener Flüssigkeiten sind nachstehende Quantitäten von Brom enthalten: in dem Seewasser bei Marseille = 0,018 Grm., Seewasser aus dem Englischen Kanal = 0,013 Grm.; Mutterlauge von Nordseewasser (von 100 Cubikfuss Meerwasser 1 Cubikfuss Lauge) etwa 0,6 Grm., die gewöhnliche Mutterlauge verschiedener Württemberger Salinen = 0,013 bis 0,025 Grm., die concentrirten Mutterlaugen von dort und die von Kreuznach 0,9 Grm., die Schönebecker Mutterlauge 0,8 Grm.; Gaswasser aus einer Steinkohlengasfabrik in Hannover 0,001 Grm. Aus der Mutterlauge von 1000 Centner Chilisalpeter ward etwas mehr als 1 Loth Brom dargestellt. Die Asche von *Fucus vesiculosus* soll 0,68 Proc. Brom enthalten; die gewöhnliche Varecasche etwa 0,01 Proc.

Das Brom lässt sich im Wasser des Todten Meeres direct nachweisen; in den Soolen und Mineralwässern lässt es sich erst nach dem Concentriren derselben in den Mutterlaugen auffinden.

Das Brom findet sich in der Mutterlauge von Meerwasser oder Salzsoolen an Metall gebunden, hauptsächlich an Natrium oder Magnesium, vielleicht auch an Calcium; aus diesen Bromiden scheidet sich beim Behandeln mit freiem Chlor freies Brom ab; aus einem Gemenge von Chloriden und Bromiden entwickelt sich, auf Zusatz von Braunstein und Schwefelsäure oder Salzsäure, nur Brom und so lange kein Chlor, als noch Metallbromide unzersetzt vorhanden sind; hierauf beruht die Gewinnung des Broms.

Nach dem älteren Verfahren wird das Brom aus der Mutterlauge so abgeschieden, dass man sie zuerst mit Chlor behandelt (unter Vermeidung eines Ueberschusses, weil sich sonst Chlorbrom bildet, s. S. 459) und dann mit Aether schüttelt, der sich durch Auflösung von freiem Brom gelb färbt. Die abgegossene ätherische Lösung wird mit Kalilauge übersättigt, der Aether abdestillirt und die alkalische Lauge, welche bromsaures Kali neben Bromkalium enthält, zur Trockne verdampft und darnach geglüht zur Zerstörung von Bromkohlenstoffverbindungen, welche durch Zersetzung von Aether mittelst des freien Broms

entstanden sind. Der Salzrückstand wird mit Braunstein und Schwefelsäure am besten im Wasserbade destillirt, und das Brom in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen. (Balard).

Diese Methode, nach welcher Balard zuerst das Brom aus dem Meerwasser abschied, dient nur noch bei Arbeiten im Kleinen, namentlich bei Prüfung von Flüssigkeiten oder Salzgemengen auf einen etwaigen Gehalt an Brom, während man bei der Gewinnung von Brom im Grösseren die Anwendung von Aether als kostspielig und auch überflüssig vermeidet. Am besten werden die Chloride zuerst durch Auskrystallisiren möglichst vollständig abgeschieden, und erst die letzte Mutterlauge wird dann aus einer mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte nach Zusatz von Braunstein und Salzsäure destillirt. Die Menge der zuzusetzenden Salzsäure muss sich nach der Menge der vorhandenen Bromide richten, damit nicht durch einen Ueberschuss der Säure sich Chlorbrom bilde. Es lässt sich daher kein allgemein gültiges Verhältniss angeben. Mohr nimmt auf 100 Pfund Kreuznacher Mutterlauge 9 bis 10 Unzen Braunstein mit 55 bis 60 Unzen concentrirter käuflicher Salzsäure, und destillirt aus kurzhalsigen Kolben, die mit langem, engen gläsernen Kühlrohr versehen sind, bis die Dämpfe farblos sind; dabei geht wohl etwas Salzsäure über, aber weil die Flüssigkeit zu verdünnt ist, entwickelt sich kein Chlor. Auf Wangerooge wird auf 70 Pfund Mutterlauge (= 1 Cubikfuss von 100 Cubikfuss Meerwasser erhalten) 2 Pfund Braunstein und 1 Pfund Schwefelsäure angewendet.

Die Mutterlauge von der Varecasche wird, nachdem das Jod durch Chlor abgeschieden ist, zur Trockne verdampft und dann in einem Bleigefäss mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.

Löwig fällt aus der concentrirten Mutterlauge zuerst den Kalk durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, dampft ein, löst die trockene Salzmasse mit wenig Wasser, wobei noch Gyps zurückbleibt, und destillirt dann mit Braunstein und Salzsäure.

Eine grosse Menge Brom wird aus der Schönebecker Mutterlauge gewonnen; diese wird, gemischt mit dem wässerigen Auszug des Pfannensteins, wiederholt zur Krystallisation eingedampft. Nach den ersten Eindampfungen krystallisirt nach Kochsalz das Doppelsalz: schwefelsaures Magnesia-Kali ($MgO\ SO_3 + KO\ SO_3 + 12\ HO$), nach weiterem Abdampfen ein Doppelchlorid ($2\ MgCl + KCl + 12\ HO$); bei fortgesetzter Concentration wird dann zuerst ein reines, später ein Kali enthaltendes Kochsalz erhalten. Die letzte Mutterlauge wird nun mit etwas Schwefelsäure vermischt und erwärmt, wobei Chlorwasserstoff entweicht, Bromwasserstoff aber nicht abgeschieden wird, da die Temperatur nicht auf 126° C. steigt. Beim Erkalten der Lauge krystallisirt schwefelsaures Salz aus, worauf die davon abgegossene Mutterlauge in einer Bleiretorte mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt wird (auf 84 Pfd. Mutterlauge, 40 Pfd. Braunstein und 60 bis 70 Pfd. Schwefelsäure von etwa 50° B., wie sie in den Bleikammern erhalten wird). Die Retorte ist durch einen gläsernen Vorstoss luftdicht mit einer ersten Glasflasche verbunden, aus welcher ein Gasleitungsrohr in eine zweite, etwas Kali- oder Natronlauge enthaltende Flasche bis auf den Boden derselben geht. Zuerst destillirt fast reines Brom über, später kommt eine ölige Flüssigkeit, welche sich unter dem zugleich mit übergehenden Wasser in der ersten Flasche sammelt, während das Brom erst meistens in der zweiten Vorlage von dem Kali unter starker Erwärmung absorbirt wird.

Der Inhalt der ersten Flasche wird dann auch mit Lauge geschüttelt, dabei bildet sich eine leichtere blutrothe Flüssigkeit, eine Lösung von Brom und Bromkalium neben bromsaurem Kali enthaltend, unter welcher Lösung sich eine gelbe ölartige Flüssigkeit, Bromkohlenwasserstoff (s. d.) enthaltend, sammelt. Die alkalischen Laugen werden dann, wenn hinreichend concentrirt, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, und das Brom durch Rectification gereinigt (Hermann).

Wenn das Brom in der Flüssigkeit an Magnesium gebunden ist, so wird beim Abdampfen ein Theil desselben durch Zersetzung des Bromids verloren gehen; man setzt dann der Lauge vor dem Abdampfen etwas Kalkmilch zu, um alle Magnesia zu fällen, worauf eingedampft und die Mutterlauge wie sonst behandelt wird.

Enthält die Mutterlauge neben den Bromverbindungen auch Jodmetalle, wie z. B. die Varecasche, so wird das Jod zuerst durch Chlor, oder es wird als Kupferjodür gefällt, und dann wie angegeben destillirt.

War bei der Abscheidung von Brom ein Ueberschuss von Chlor vorhanden, so bildet sich Chlorbrom, welches dem Brom beigemengt oder in der wässerigen Flüssigkeit enthalten ist, welche sich in der Vorlage über dem Brom sammelt; um daraus das Brom abzuscheiden, versetzt man die Flüssigkeit mit Barytwasser, verdampft und erhitzt den trockenen Rückstand, ein Gemenge von Chlorbarium mit bromsaurem Baryt, zum Glühen, und zieht dann mit Alkohol aus, welcher allein das Brombarium löst, woraus sich dann das Brom abscheiden lässt.

Bei der Destillation von Brom muss die Vorlage gut abgekühlt und das Destillat unter kaltem Wasser oder kalter Schwefelsäure aufgefangen werden.

Das käufliche Brom ist meistens unrein, es enthält neben Wasser etwas Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff, zuweilen Chlorbrom und auch einen Bromkohlenstoff, weshalb es beim Erhitzen bei 50° C. anfängt zu sieden, und der Siedepunkt allmälig auf 120° C. steigt (Poselger[1]). Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation, wird reines Brom erhalten. Oder man löst das unreine Brom in Kalilauge, dampft die Lösung ab, erhitzt den Rückstand bis zum Glühen, und destillirt dann mit Braunstein und mässig verdünnter Schwefelsäure.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, in grösseren Massen ist es fast schwarz und undurchsichtig, lässt nicht das Tageslicht, wohl aber directes Sonnenlicht und Kerzenlicht durch; bei durchfallendem Licht erscheint es in dünneren Schichten hyacinthroth. Es hat einen unangenehmen, dem Chlor oder Chloroxyd ähnlichen Geruch, und schmeckt scharf widrig herbe; leitet nicht die Elektricität, sein specif. Gewicht = 2,97 bis 2,99 bei 15° C. (Balard, Löwig); nach Pierre bei 0° = 3,1872; sein Volumen ist zwischen — 7° und + 62° C., das bei 0° = 1 gesetzt =

$$1 + 0{,}0010382\,t + 0{,}0000017114\,t^2 + 0{,}000000005447\,t^3.$$

Die latente Wärme des Broms zwischen 45° und 11° C. ist nach Andrews = 0,107; Regnault fand sie = 0,1129 bei 58° bis + 13° C.; zwischen 48° und 10° C. = 0,1109; zwischen + 10° und — 6° C. = 0,1051. Das Brom erstarrt bei — 7°,3 nach Regnault (früher ward der Gefrierpunkt zu — 19° und — 25° C. angegeben), wobei es nach ihm

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 297; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 380.

sein Volumen plötzlich um 6 Procent vermindert. Das feste Brom ist eine bleigraue oder gelbbraune, fast metallisch glänzende, blättrig krystallinische Masse, deren latente Schmelzwärme = 16,185 ist; die specifische Wärme ist zwischen — 78° und — 20° C. = 0,0843.

Das Brom verdampft schon stark bei gewöhnlicher Temperatur und bildet einen gelbrothen, der Untersalpetersäure ähnlichen Dampf; wegen seiner Flüchtigkeit bewahrt man es unter Wasser, welches etwas Brom löst, oder unter concentrirter Schwefelsäure, worin es weniger löslich ist. Es siedet bei 47° C. (Löwig), 58° C. Andrews und 63° C. Pierre; der dunkelbraunrothe Dampf hat ein specif. Gewicht von 5,4.

Das Brom löst sich bei 15° C. in etwa 33 Thln. Wasser zu einer gelbrothen Flüssigkeit, aus welcher beim Erwärmen das Brom unverändert abdampft; nach Slessor [1]) löst sich 1 Thl. Brom in 30,7 Thln. Wasser; die Lösung von Brom in Wasser zeigt, nach ihm, nachstehende specifische Gewichte je nach der Concentration; 1000 Thle. Bromwasser enthalten:

10,7 Brom	= 1,0090	specif. Gew.	18,7 bis 19,0	Brom	= 1,0049
11,7 »	= 1,0093	»	19,5 bis 20,1	»	= 1,0158
12,0 »	= 1,0099	»	20,9 bis 21,5	»	= 1,0180
12,3 »	= 1,0122	»	31,0 bis 31,7	»	= 1,0236.

Das Bromwasser von 1,0236 specif. Gewicht ist eine gesättigte Lösung; unter + 4° C. bildet es mit Wasser ein Hydrat Br + 10 HO, eine rothe, in Octaëdern krystallisirende oder blättrig-krystallinische Masse, welche sich erst über + 15° C. in Bromwasser und wasserhaltendes Brom zersetzt. Im Sonnenlicht, langsamer im Tageslicht zersetzt Brom das Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff; bei der Electrolyse von wässerigem Brom bildet sich Bromsäure (Riche). In starkem Alkohol oder Aether löst es sich leicht, zersetzt aber diese Körper dabei bald ähnlich wie Chlor. Brom löst sich in concentrirter Salzsäure, die Flüssigkeit soll Gold auflösen.

Brom verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff oder Kohlenstoff, eine Wasserstoffflamme brennt im Bromdampf fort; eine Kerzenflamme erlischt darin, zeigt aber zuvor eine unten grüne, oben rothe Flamme. Es verbindet sich direct mit Phosphor, Schwefel und anderen Elementen, namentlich den Metallen, oft unter Licht- und Wärmeentwickelung; es zersetzt beim Erhitzen das Wasser; mit den wässerigen Alkalien in Berührung bildet es Brommetalle neben bromsaurem Salz. Es zersetzt das wässerige Ammoniak unter Bildung von Bromammonium und Entwickelung von Stickgas. In allen diesen Beziehungen verhält es sich dem Chlor ganz analog.

Auf organische Körper wirkt es zersetzend ein, indem sich Brom enthaltende Verbindungen bilden (so bei Einwirkung auf Alkohol und Aether), oft unter Abscheidung von Bromwasserstoff. Holz, Kork und andere organische Stoffe zerstört es unter gelber Färbung; mit Stärkmehl bildet es eine verhältnissmässig stark gefärbte orangegelbe Verbindung (Bromstärkemehl). Es zerstört die Farbstoffe und wirkt bleichend, so die Indigolösung und Lackmustinctur, letztere ohne sie zu röthen.

Das Brom zerstört namentlich auch organische Gerüche, so dass, nach Otto, selbst Moschusbeutel, in einem Schrank aufbewahrt, in

---

[1]) New-Edinb. phil. Journ. Vol. VII, p. 287; Chem. Centralbl. 1858, S. 496.

welchem etwas Brom verdampft war, geruchlos erschienen. Auf die Haut in sehr geringer Menge gebracht, färbt es sie vorübergehend gelb, bei Anwendung von mehr Brom zeigt sich ein heftiges Jucken und eine zuerst gelbe, dann braune Färbung, welche erst mit dem Abstossen der Oberhaut selbst verschwindet. Nach Knop dient ein ganz verdünntes Bromwasser als Gegenmittel bei Mückenstichen, wahrscheinlich auch bei Bienenstichen; er hält es für möglich, dass es auch in Fällen von Verwundungen bei Sectionen von Cadavern wirksam ist. Eingeathmet wirkt Bromdampf weniger schädlich als Chlor, es bringt auch eine vermehrte Schleimsecretion hervor, und in grösserer Menge eingeathmet auch Schwindel, Nasenbluten u. s. w. Ein Tropfen Brom, einem Vogel in den Schnabel gebracht, tödtet diesen schnell.

Die chemischen Eigenschaften zeigen danach die grosse Aehnlichkeit zwischen Brom und Chlor.

Das Brom wird, ausser für wissenschaftliche Zwecke, nur in der Photographie angewendet; es ist nicht zweifelhaft, dass es auch wie Chlor zum Bleichen verwendet werden kann, doch kann es begreiflich nie so wohlfeil sein, wie dieses; nur sein Aggregatzustand gewährt dem Chlor gegenüber unter Umständen Vortheile. Wenn das Brom weitere technische Anwendung finden sollte, so würde seine Darstellung in grösseren Massen nicht schwer sein. *Fe.*

Brom, Bestimmung und Erkennung desselben. Das reine Brom ist selbst in geringer Menge leicht zu erkennen durch die gelbe Farbe seiner wässerigen oder ätherischen Lösung, durch die braunrothen Dämpfe, welche es beim Erhitzen giebt, durch seine Eigenschaft, die blaue Farbe von Lackmus und Indigo zu zerstören, mit Stärkekleister überzogenes Papier gelb zu färben, Silberlösung zu fällen, und mit Kali oder Ammoniak eine farblose Lösung zu geben.

Das Brom findet sich nicht frei; es handelt sich meistens darum, es in den Bromiden, dem Bromwasserstoff namentlich in Brommetallen zu erkennen. Aus allen Bromiden wird das Brom durch Chlor abgeschieden; die Auflösungen solcher Bromverbindungen färben sich daher beim Hineinleiten von Chlorgas, oder wenn wenig Brom vorhanden ist, besser noch auf Zusatz von Chlorwasser durch Abscheidung von Brom roth, oder wenn es nur in geringer Menge vorhanden, gelb; man fügt langsam Chlor hinzu, so lange die Flüssigkeit noch dunkler wird (unter Vermeidung eines Ueberschusses von Chlor, weil dadurch die Färbung schwächer wird), schüttelt die Flüssigkeit dann mit Aether, der sich durch Aufnahme des Broms gelb färbt; diese Lösung, in welcher das Brom durch seine Eigenschaften leicht erkannt wird, wird auch beim Stehen farblos durch Bildung von Bromäther; durch Zusatz von Chlor wird es aber wieder gelb. Mit Kali oder Ammoniak geschüttelt, giebt es eine farblose Lösung, die nach dem Abdampfen mit etwas Braunstein und Schwefelsäure destillirt rothe Dämpfe giebt, welche beim Abkühlen sich zu braunrothen Tropfen von flüssigem Brom verdichten.

Auch Schwefelsäure scheidet, wenn nicht zu verdünnt, aus den Brommetallen Brom ab unter gleichzeitiger Bildung von schwefliger Säure; man bringt das Brommetall in ein nicht zu grosses weisses Stöpselglas und übergiesst es mit der Schwefelsäure; die rothen Bromdämpfe lassen sich besonders bei Tageslicht, weniger leicht bei Kerzenlicht, gegen einen weissen Hintergrund leicht erkennen. Man kann

auch mit Stärkekleister bestrichenes Papier in die Flasche hängen, es wird sich nach und nach orangegelb färben. Oder man erhitzt die Brommetalle in einer weissen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure oder mit doppelt-schwefelsaurem Kali; die rothe Farbe des Bromdampfes ist dann leicht zu erkennen. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus den Brommetallen Bromwasserstoff ab; bei Zusatz von etwas Braunstein, Bleihyperoxyd u. s. w. bildet sich aber dann Brom. Auch auf Zusatz von Salpetersäure scheidet sich aus Brommetallen beim Erwärmen sogleich Brom ab; ähnlich ist die Wirkung der unterchlorigen Säure.

Auch durch Bariumhyperoxyd lässt sich bei Gegenwart von Salzsäure das Brom aus den Brommetallen abscheiden und erkennen; Reynoso[1]) bringt etwas des Hyperoxyds mit destillirtem Wasser in eine Röhre, setzt Salzsäure und etwas Aether zu, und sobald sich Gasblasen entwickeln, die zu untersuchende neutrale oder saure Flüssigkeit; die Bromide werden hier unter Abscheidung von Brom zersetzt, welches sich in dem Aether löst. Statt Aether kann man der Flüssigkeit etwas Stärkekleister zusetzen, der dann sich gelb färbt. Bei gleichzeitiger Anwendung von Aether und Stärke färbt nur der Aether sich, da er der Stärke das Brom entzieht.

Mit Chlorwasserstoff zersetzt geben die Brommetalle Bromwasserstoff, wobei die farblosen Lösungen ungefärbt bleiben; enthielten die Salze aber gleichzeitig etwas bromsaures Salz, oder setzt man ein wenig chlorsaures Salz zu, so wird wieder Brom frei.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt auf Zusatz von schwefliger Säure die Brommetalle in der Kälte erst nach längerer Zeit, beim Erhitzen scheidet sich sogleich Kupferbromür ab.

Mit saurem chromsauren Kali und rauchender Schwefelsäure destillirt, geben die Brommetalle gelbrothe Dämpfe von Brom, welches mit Ammoniak oder Kali eine farblose Lösung giebt (Unterschied von Chlor s. d. Art.).

Die Lösung eines Bleisalzes fällt die nicht zu verdünnte Lösung von Brommetall weiss, der Niederschlag löst sich nur schwierig in Wasser; die wässerige Lösung wird durch Ammoniak gefällt, durch Zusatz von Alkohol aber nur opalisirend.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in den Bromverbindungen einen gelblichweissen Niederschlag hervor, der in verdünnter Salpetersäure nicht löslich ist, auf Zusatz von Chlorwasser jedoch mit gelblich-rother Farbe gelöst wird.

Salpetersaures Silberoxyd giebt auch einen gelblichweissen Niederschlag, der sich nicht in verdünnten Säuren löst, aber in Ammoniak, jedoch nur in concentrirtem, löslich ist, und beim Erhitzen mit starkem Chlorwasser gelblichrothe Dämpfe von Brom giebt.

Palladiumchlorür fällt die Bromverbindungen nicht; salpetersaures Palladiumoxydul giebt aber einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür, die Gegenwart von hinreichend Chloriden verhindert diese Fällung.

Am sichersten wird immer das Brom in Substanz erkannt, wenn es aus den Bromiden durch vorsichtigen Zusatz von Chlor abgeschieden und von Aether gelöst wird; auf diese Weise können selbst sehr geringe

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 285.

Mengen Brom noch nachgewiesen werden. Selbst unlösliche Bromide werden zum Theil durch Chlor zersetzt; sie können aber durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zuerst in Bromalkalimetall umgewandelt werden, was dann in der angegebenen Weise vollständiger zersetzt und daher sicherer auf Brom geprüft werden kann.

Bei dieser Reaction kann Jod eine ähnliche Erscheinung zeigen wie Brom, beide Elemente sind aber sonst leicht zu unterscheiden (s. unten).

In Verbindung mit schweren Metallen sind die Reactionen auf Brom oft weniger deutlich; sind die Verbindungen löslich, so kann das Metall zuerst durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden; ist die Verbindung unlöslich, so wird sie mit kohlensaurem Alkali geschmolzen und so zersetzt.

In der Bromsäure und ihren Verbindungen wird das Brom leicht dadurch erkannt, dass die Säure bei Zusatz von Schwefelsäure, weniger leicht bei Anwendung von Salpetersäure, zerfällt in Sauerstoff und Brom, welches dann in der angegebenen Weise erkannt wird. Beim Uebergiessen von bromsauren Salzen mit überschüssiger Salzsäure entwickelt sich Chlorbrom, welches dem Chloroxyd ähnlich riecht. Am besten werden die bromsauren Salze durch Glühen für sich oder mit etwas Kohle, oder durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Brommetalle oder Bromwasserstoff verwandelt, welche letztere Verbindungen nach den oben beschriebenen Methoden leicht zu erkennen sind.

Die Brommetalle haben viele Aehnlichkeit mit den Chlormetallen; sie unterscheiden sich von den letzteren wesentlich dadurch, dass der gelbliche Silberniederschlag nur in concentrirtem Ammoniak sich löst, dass sie schwefelsaures Kupferoxyd bei Gegenwart von schwefliger Säure fällen, dass sie mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt nur Brom geben, welches mit Ammoniak eine farblose Lösung giebt; dann ist das Bromblei in Wasser so wenig löslich, dass die wässerige Lösung durch Alkohol nicht mehr gefällt wird. Bromsilber löst sich nur in concentrirtem wässerigen Ammoniak, nicht in verdünntem wie Chlorsilber; durch Digeriren mit Chlorkalium wird jenes nicht zersetzt, während Chlorsilber mit wässeriger Bromkaliumlösung übergossen sich zersetzt in Bromsilber und Chlorkalium (Field). Ein wesentlicher Unterschied der Brommetalle ist ferner, dass sie, wenn nicht zu viel Chlormetalle zugegen sind, durch salpetersaures Palladiumoxydul gefällt werden, und mit Braunstein und wenig Salzsäure, oder mit Schwefelsäure erhitzt, braunrothes Brom bilden, und dass sie mit Chlorwasser und Aether geschüttelt den letzteren gelb färben.

Dagegen kann eine geringe Menge Jod sich auch mit gelber Farbe in Aether lösen und so mit Brom verwechselt werden; beide Elemente lassen sich nach ihren Eigenschaften, besonders durch die rothbraune Färbung des Bromdampfes und die violette des Joddampfes, so wie durch ihre sonstigen Reactionen leicht unterscheiden; charakteristisch ist namentlich die braune Färbung des Stärkmehls durch Brom, während es durch Jod blau gefärbt wird; dann die Löslichkeit des Bromsilbers wenigstens in concentrirtem Ammoniak, während das Jodsilber sich nicht löst; die Zersetzung von Bromsilber beim Digeriren mit Jodkaliumlösung, während Jodsilber weder von Jod- noch von Bromkalium zersetzt wird; die Fällung, welche Quecksilberchlorid in gelösten Jodmetallen, aber nicht in Brommetallen hervorbringt; dass Palladiumchlorür, namentlich bei Gegenwart von Chlormetall, nur die Jodmetalle fällt, nicht

die Brommetalle; dass schwefelsaures Kupferoxyd auf Zusatz von schwefliger Säure die Bromüre erst beim Erhitzen, die Jodüre dagegen auch in der Kälte sogleich vollständig fällt. Dann zeichnet sich auch noch das gelblich-weisse Bleibromür und Quecksilberbromür von den entsprechenden rein gelblichen oder gelblichgrünen Jodverbindungen leicht aus.

Endlich geben die Jodmetalle beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder saurem schwefelsauren Kali, sowie bei Einwirkung von chromsaurem Kali und Salpetersäure, nur Jod, ebenso scheidet sich beim Behandeln mit Chlor oder mit Brom selbst aus allen Jodmetallen Jod aus, erkennbar durch die violette Färbung der Dämpfe.

Bei Gegenwart von Chlormetallen werden die Brommetalle dadurch erkannt, dass sie mit Braunstein und wenig Salzsäure destillirt, so wie bei der Einwirkung von wenig Chlor, oder bei der Behandlung mit Bariumhyperoxyd und Salzsäure, rothbraune Dämpfe von Brom, oder beim Schütteln mit Aether eine tiefgelbe Lösung geben. Beim allmäligen Fällen eines Gemenges von Chlor- und Brommetallen mit salpetersaurem Silberoxyd, fällt zuerst alles Bromsilber mit einem Theil des Chlorsilbers nieder; nach Field fällt sogar nicht eher Chlorsilber, ehe das Bromsilber vollständig ausgeschieden ist. Aus einem trockenen Gemenge von Chlor- und Bromalkalimetallen, besonders auch von Chlor- und Brombarium, löst absoluter Alkohol hauptsächlich die Bromverbindung auf.

Aus einem Gemenge von Brom- und Jodmetallen werden beide durch salpetersaures Silber vollständig gefällt; concentrirtes Ammoniak entzieht dem Niederschlage alles Bromsilber, während das Jodsilber fast vollständig zurückbleibt; beim Behandeln des Gemenges von Brom- und Jodsilber mit Jodkalium geht das Bromsilber vollständig über in Jodsilber und in der Lösung findet sich dann Bromkalium (Field).

Wird die Jod- und Brommetall enthaltende Lösung mit Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, so löst sich das Jod mit rother Farbe; Aether mit der darüber stehenden wässerigen Flüssigkeit geschüttelt, färbt sich durch das freie Brom gelb. Beim Fällen des Gemenges von Jod- und Brommetallen mit Palladiumchlorür wird alles Jod als Jodpalladium abgeschieden, während alles Brom in Lösung bleibt. Freies Chlor scheidet zuerst nur das Jod ab, später das Brom.

Um ein Salzgemenge, welches auch noch Chlormetalle enthalten kann, auf Jod und Brom zu untersuchen, wird es mit Alkohol ausgezogen, der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand geglüht, die Lösung in Wasser mit etwas Essigsäure versetzt eingetrocknet; wird das Salz nun in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit etwas Stärkekleister versetzt und über Schwefelsäure, welche $^{1}/_{10}$ Salpetersäure enthält, gegossen, so bildet sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Jod unten eine topasgelbe, zuweilen grünliche, und darüber eine blau gefärbte Schicht (Cantu) [1].

Wird Bromsilber mit Cyansilber erhitzt, so bildet sich krystallinisches Bromcyan, was beim Chlorsilber nicht der Fall ist; um in dieser Weise Brom neben Chlor zu erkennen, fällt man die brom- und chlormetallhaltende Flüssigkeit mit Silberlösung, und erhitzt den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag nach dem Mischen mit Cyansilber in einer langen Röhre in einem Strom von trockenem Chlorgas; in dem gut abgekühlten Theil der Röhre bildet sich dann

---

[1]) Raccolta fis. chem. ital. 1848, Nr. 27, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 954.

ein krystallinischer leicht flüchtiger Ring von Bromcyan. Jodverbindungen verhalten sich hier wie Bromverbindungen, nur sublimirt das Bromcyan schon bei 15° C., das Jodcyan erst bei 45° C.; erwärmt man daher die Röhre mit dem Sublimat durch Eintauchen in Wasser auf 30° C., so verflüchtigt sich nur das Bromcyan (Henry und Humbert[1]).

Das Jod lässt sich neben dem Brom auch dadurch erkennen, dass Chlorzusatz zuerst Jod, und darnach Brom abscheidet; versetzt man daher die zu untersuchende, wenn sie alkalisch ist zuerst mit Salzsäure angesäuerte, Lösung mit Stärkekleister, und fügt dann schwaches Chlorwasser hinzu, so wird die Flüssigkeit zuerst blau, bei weiterem Zusatz bräunlich, und zuletzt gelb. Ist die Menge des Jods gegen die des Broms sehr gering, so wird die durch das Chlor bläulich gefärbte Flüssigkeit bei vorsichtigem Zusatz von Chlor zuerst entfärbt, bei weiterem Zusatz tritt dann aber durch freies Brom gelbe Färbung ein.

Die Cyanmetalle, welche auch mit Silberlösung einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag geben, unterscheiden sich durch ihr sonstiges Verhalten wesentlich von den Brommetallen, besonders auch dadurch, dass das Cyansilber in Ammoniak leicht löslich ist und beim Glühen zersetzt wird unter Zurücklassung von metallischem Silber.

Die bromsauren Alkalien geben wie die meisten bromsauren Salze nach dem Glühen für sich, oder beim Behandeln mit reducirenden Substanzen wie Schwefelwasserstoff oder schwefligsaure Salze, Bromalkalimetalle, in denen das Brom dann leicht erkannt wird. War dem bromsauren Salz chlorsaures oder jodsaures Salz beigemengt, so bleiben Gemenge von Brommetallen mit Chlor- oder Jodmetallen zurück, die leicht in der angegebenen Weise erkannt werden.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des reinen Broms bietet keine Schwierigkeiten; ist es frei und in Lösung, so kann seine Menge in gleicher Weise ermittelt werden, wie die von freiem Chlor (s. unter Chlorometrie). Oder man fällt die Lösung des Brommetalls mit salpetersaurem Silberoxyd; der Niederschlag von Bromsilber wird nach dem Trocknen und Schmelzen gewogen, ganz in gleicher Weise wie das Chlorsilber. Am einfachsten ist es, eine titrirte Lösung des Silbersalzes anzuwenden, wobei entweder die genau nöthige Menge Silbersalz zugesetzt wird, oder ein geringer Ueberschuss, der durch Rückwärtstitriren bestimmt wird.

Volumetrisch kann das Brom bestimmt werden nach dem Verfahren von Bunsen, indem seine wässerige Lösung mit überschüssiger titrirter Jodkaliumlösung zusammengebracht, das abgeschiedene Jod durch einen Ueberschuss von schwefliger Säure fortgenommen, und dann mit Jodlösung rückwärts titrirt wird, nach dem Verfahren und unter Anwendung der Flüssigkeiten, die früher (Bd. I. S. 918 u. folgd.) beschrieben sind.

Die Menge des Broms $x = \frac{100\ Br}{A\,.\,I}\ a\ (nt - t')$ oder $= \frac{100\,.\,80}{A\,.\,127}$ $a\ (nt - t')$, wo A die angewandte Probe Brom, a die in einem Bürettengrad enthaltene Jodmenge, n die Anzahl der Maasse zugesetzter

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXII, p. 401; Chem. Centralbl. 1857, S. 464; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 580.

schwefliger Säure sind, *t* die Anzahl Bürettengrade, welche zur Zersetzung von einem Maass schwefliger Säure nöthig ist, *t'* die Anzahl Bürettengrade, welche zuletzt zugesetzt werden musste bis zur Bläuung, um den Ueberschuss von schwefliger Säure fortzunehmen.

Mohr bestimmt das Brom, indem er es auf überschüssiges arsenigsaures Natron einwirken lässt, und die gebildete Arsensäure bestimmt. Diese Methoden sind besonders anwendbar für das käufliche chlorenthaltende Brom (s. S. 467).

Williams setzt das Brom zu einer Lösung von 1 Thl. Terpentinöl in 9 Thln. Alkohol, so lange die Flüssigkeit nach heftigem Schütteln bald wieder farblos wird; 34 Grm. Terpentinöl (340 Thle. der Lösung) sollen 80 Grm. Brom entsprechen. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass alle Sorten Terpentinöl, deren so verschiedenartige im Handel vorkommen, sich hier gleich verhalten.

Um Brom in eine unlösliche Verbindung überzuführen, wird es in Wasser gelöst, und dann am zweckmässigsten durch Einwirkung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zuerst in Bromwasserstoff übergeführt. Oder man löst es in verdünntem wässerigen Ammoniak, wobei sich unter Entwickelung von Stickgas Bromammonium bildet. Zur Bestimmung von Bromwasserstoff oder einem löslichen Brommetall wird die mit wenig Salpetersäure angesäuerte Lösung mit salpetersaurem Silber ausgefällt, und der Niederschlag von Bromsilber, AgBr, nach dem Auswaschen und Trocknen bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt, in ganz gleicher Weise wie die Chloride als Chlorsilber bestimmt werden. Diese Bestimmungsmethode ist so scharf, wie die des Chlorsilbers. Es kann zuweilen aber einfacher sein, nur das Metall in einem Metallbromid direct, das Brom selbst aber indirect zu bestimmen, indem man das Metallbromid in einem Strom von Chlorgas oder mit überschüssiger Schwefelsäure bis zur Austreibung von allem Brom erhitzt; das Gewicht des Chlormetalls oder des schwefelsauren Salzes giebt durch Rechnung die Menge des Metalls, und daraus durch Differenz die Menge des Broms.

Das Brom lässt sich in den Bromiden auch auf volumetrischem Wege bestimmen durch genaues Ausfällen der mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, in ganz gleicher Weise wie das Chlor in den Chloriden bestimmt wird (s. u. Chlor, Bestimmung).

Die Bromwasserstoffsäure lässt sich durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd aus verdünnter saurer Lösung von allen übrigen Säuren, der Schwefelsäure, Bromsäure, Phosphorsäure, den Arsensäuren u. a. m., leicht und vollkommen trennen; wenn aber zugleich Chloroder Jodmetalle vorhanden waren, so enthält der Niederschlag neben Bromsilber noch Chlorsilber und Jodsilber. Es ist bis jetzt nun kein Verfahren bekannt, um Bromide durch Fällen namentlich von Chloriden vollständig zu trennen. Wenn daher Brom neben Chlor im freien Zustande oder in Verbindung bestimmt werden soll, so geschieht dies gewöhnlich auf indirectem Wege.

Wie früher erwähnt, kommen die Brommetalle immer neben Chlormetallen vor, und in den meisten Fällen sind die letzteren in sehr vorwaltender Quantität vorhanden. Nur bei dem käuflichen Brom und den gewöhnlichen Bromverbindungen des Handels ist das Brom gegenüber von Chlor in vorwaltender Menge vorhanden.

Bei der Bestimmung des Gehaltes an reinem Brom in dem chlorhaltenden des Handels wird dasselbe über Chlorcalcium getrocknet in einem dünnen Glaskügelchen abgewogen, dieses unter die zur Lösung dienende Flüssigkeit gebracht, und nach Abbrechen der Spitze erwärmt, um das Brom austreten zu machen, worauf zuletzt das Kügelchen zerdrückt wird. Um das Brom hier durch Gewichtsanalyse zu bestimmen, wird es durch verdünnte schweflige Säure in Bromwasserstoffsäure verwandelt, und nach dem Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd das Gewicht von Chlorsilber + Bromsilber bestimmt. Die Gewichtsmenge ist natürlich relativ um so kleiner je mehr Chlor das Brom enthielt. Sind A Gramm käufliches Brom angewandt und B Gramm Silberniederschlag erhalten, so ist der Chlorgehalt in A Brom gleich

$$x = \frac{\frac{Ag + Br}{Br} A - B}{\frac{Ag + Br}{Br} - \frac{Ag + Cl}{Cl}}.$$

Wenn hier gleich die Aequivalentzahlen eingeführt werden, so ist

$$x = \frac{B - 2{,}35 \,.\, A}{4{,}042 - 2{,}350} = \frac{B - 2{,}35 \,.\, A}{1{,}692}.$$

Aus den bekannten Gewichten des angewandten Broms A und des erhaltenen Silberniederschlags B lässt sich aber auch die Menge von Chlor und Brom durch die früher angegebenen Rechnungsmethoden finden (siehe indirecte Analyse Bd. I, S. 831 u. flgd.).

Nach Bunsen kann man das reine Brom in dem unreinen auf volumetrischem Wege bestimmen, indem man eine abgewogene Menge desselben in einem bestimmten Volumen überschüssigen Jodkalium löst, das gefällte Jod durch eine abgemessene Menge schweflige Säure wieder löst, und den Ueberschuss der letzteren durch Titriren mit Jodkaliumlösung fortnimmt. Die Menge Chlor $= y$, welche in A unreinem Brom enthalten ist, berechnet sich dann aus der Gleichung

$$y = \frac{a(nt - t') - \frac{I}{Br} \,.\, A}{\frac{I}{Cl} - \frac{I}{Br}} = \frac{a(nt - t') - 1{,}5875\, A}{1{,}9899}$$

(vergl. Bd. I, S. 917 u. fg.).

Mohr [1]) löst das abgewogene unreine Brom in einer überschüssigen Menge von arsenigsaurem Natron (auf 0,8 Grm. Brom mehr als 100 C.C. der Normallösung, Bd. I, S. 924), worauf man die überschüssige arsenige Säure durch Titriren mit Jod bestimmt. Wurden A Gewichtstheile unreines Brom genommen, und dazu m C.C. Arseniklösung verbraucht, so ist die Menge des reinen Broms $x = m - \frac{A \,.\, 0{,}00355}{0{,}00445}$.

Die Menge des Chlors in A Brom ist also $A - x$. (Vergl. Bd. I, S. 923 u. fg.)

Auch in trockenen Gemengen von Chlor- und Brommetallen, deren Gewicht bestimmt ist, lässt sich nach den angegebenen Methoden die Menge von Chlor und Brom bestimmen. Sind diese Salze aber gelöst, oder mit anderen Salzen gemengt, oder an verschiedenartige

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 51.

Basen gebunden, so wird aus einer beliebigen nicht weiter bestimmten Quantität der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung alles Chlor und Brom als Silbersalz gefällt; der getrocknete und geschmolzene Niederschlag wird gewogen, ein Theil desselben (1 bis 5 Gramm je nach dem grösseren oder kleineren Gehalt an Brom) klein zerschnitten in eine Glaskugel gebracht, und nachdem das Gesammtgewicht derselben ermittelt ist, in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt, so lange bei wiederholter Behandlung sich noch eine Gewichtsabnahme zeigt; vor jeder Wägung ist aber das Glasrohr mit trockener Luft zu füllen, um das Chlorgas zu verdrängen. Bei dieser Operation wird alles Bromsilber in Chlorsilber verwandelt, und es hat eine dem entsprechende Gewichtsabnahme stattgefunden, da hierbei 80,0 Grm. Brom, durch 35,5 Grm. Chlor ersetzt sind; eine Gewichtsdifferenz von (80 — 35,5 =) 44,5 entspricht also 80 Brom, und die Gewichtsabnahme ist daher mit $\frac{80}{44,5} = 1,797$ zu multipliciren, um die Menge an Brom zu finden.

Damit die Resultate, welche nach dieser zuerst von Berzelius angegebenen indirecten Analyse erhalten werden, hinreichend genau ausfallen, ist es nöthig, dass der Silberniederschlag möglichst weiss ist, weil, wenn er schon reducirtes Silber enthält, beim Behandeln mit Chlor durch Aufnahme desselben das Gewicht zunehmen muss; dann muss das Chlorsilber mit einem sehr trockenen und reinen Instrument, Scheere oder Messer, geschnitten werden, weil sich sonst metallisches Silber auf der Schnittfläche bildet, oder sich Eisenrost einmengt. Ueberdies ist es wesentlich, dass die Menge des Bromsilbers im Verhältniss zum Chlorsilber nicht zu gering ist, weil sonst leicht ein Theil des Bromsilbers in der grossen Menge Chlorsilber vertheilt und unzersetzt bleibt, und weil jedenfalls die Gewichtsdifferenz gegenüber den unvermeidlichen Wägungsfehlern zu gering und daher das Resultat zu unsicher ist. Beträgt z. B. die Gewichtsabnahme des Silberniederschlags nur 1 Milligramm, so giebt die Rechnung begreiflich sehr ungenaue Resultate bei Gewichtsfehlern von auch nur 0,5 Milligramm.

Hat man aber Flüssigkeiten, die nur wenig Brommetall gemengt mit einem grossen Gehalt an Chlormetall enthalten, wie dies bei den Mutterlaugen von Salzsoolen, von Mineralwässern, von Pflanzenaschen u. s. w. meistens der Fall ist, so kann man bei einem trockenen Salzgemenge, wenn das Chlor und Brom an Alkalimetalle oder an Barium gebunden ist, dies zuerst mit absolutem Alkohol ausziehen, welches neben allem Brommetall nur wenig Chlormetall löst; hat man die Chloride und Bromide in Lösung, so erhält man durch fractionirte Fällung mit Silbersalz in dem zuerst entstehenden Niederschlag alles Bromsilber neben einem Theil des Chlorsilbers. Man verfährt so, dass man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit einer nicht genügenden Menge Silberlösung in der Kälte fällt, der Niederschlag wird nach dem Absetzen am besten bei vollständigem Abschluss des Tageslichtes ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen, und dann wie angegeben mit Chlorgas behandelt. Ist nicht zu wenig Silbersalz zugesetzt, so enthält der Niederschlag alles Bromsilber nebst einem Theil des Chlorsilbers, so dass das Filtrat, mit Silbersalz weiter gefällt, reines Chlorsilber giebt. Ein wie grosser Theil des Chlorsilbers gefällt werden muss, um alles Bromsilber im Niederschlag zu haben, richtet sich nach dem Gehalt der Laugen an Brommetall. Enthält die concen-

trirte Salzlösung 0,001 Brom, so genügt $^1/_5$ oder $^1/_6$ des Chlors zu fällen; bei 0,0001 genügt $^1/_{10}$, bei 0,00001 sogar $^1/_{60}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung, welche letztere Menge durch vorläufigen Versuch mit einer kleinen Menge der Lösung sich leicht bestimmen lässt (Fehling [1]).

Der Bromgehalt kann auch noch weiter concentrirt werden, wenn der durch fractionirte Fällung erhaltene Silberniederschlag nach dem Auswaschen zuerst mit Zink reducirt wird; die so erhaltene Lösung von Chlor- und Bromzink wird mit kohlensaurem Natron gefällt, die Salzlösung zur Trockene abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, der alles Bromnatrium, aber nur wenig Chlornatrium löst; die Lösung wird abgedampft, der Rückstand, in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag dann erst, wie angegeben, mit Chlorgas behandelt (Marchand [2]).

Mohr [3]) bestimmt das Brom oder Chlor dadurch, dass er die Menge Silber bestimmt, welche zum genauen Ausfällen der Brom haltenden Salzlösung nöthig ist, entweder indem er ein bestimmtes Gewicht metallischen Silbers in Salpetersäure löst, und davon ein bekanntes Gewicht oder Volumen verwendet, oder indem er eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ($^1/_{10}$ Aeq. = 10,8 Grm. reines Silber in 1 Liter Lösung enthalten) benutzte. Aus dem Gewichte des verbrauchten Silbers und dem des entstandenen Niederschlags berechnet sich leicht die Menge des Broms, da 108 Thle. Silber 143,5 Chlorsilber oder 188 Bromsilber liefern. Wird a Gramm Silberniederschlag erhalten, während sich aus dem verbrauchten Silber b Grm. Chlorsilber berechnet, so ist $a - b \times 1{,}797$ Grm. die Menge des im Niederschlage vorhandenen Broms (vergl. Bd. I, S. 831), woraus sich die Menge Bromnatrium u. s. w. berechnet.

Ward z. B. aus 3,000 Grm. Silber statt 3,985 reinen Chlorsilbers 4,057 Grm. Chlorsilber + Bromsilber erhalten, so ist die Differenz = 4,057 — 3,985 = 0,072 und daher 0,072 × 1,797 = 0,1294, die Menge Brom, welche im Silberniederschlag als 0,3040 Bromsilber enthalten war.

Waren bei Anwendung titrirter Silberlösung 36,4 CC. ($^1/_{10}$ Aeq. im Liter) verwendet, so entspricht diese Menge 0,52218 Grm. Chlorsilber; der Silberniederschlag wog 0,625 Grm; der Gewichtsüberschuss = 0,1028 × 1,797 = 0,1847 Grm. Brom; der Niederschlag enthielt daher 0,434 Bromsilber und 0,191 Chlorsilber.

Bei sehr bromarmen Flüssigkeiten wird auch hierbei die Salzlösung, wie oben angegeben, nur mit einem Theil der nöthigen Silberlösung ausgefällt, und das Gewicht des Niederschlags, der alles Brom enthält, bestimmt.

Das Brom kann in Salzlösungen auch so concentrirt werden, dass man die Mutterlauge mit Braunstein und Salzsäure destillirt, hierbei scheidet sich zuerst das Brom vollständig ab, erst nach diesem wird Chlor frei. Ist die Menge des Broms nicht zu unbedeutend, so lässt es sich von dem Chlor scharf genug nach der Farbe des Dampfes trennen, indem sich in dem Gasleitungsrohr der Punkt deutlich zeigt, wenn alles Brom sich entwickelt hat, indem dann plötzlich die hellere

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 269. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 363. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 76.

Farbe des Chlors sich zeigt. Man leitet nun die hierbei sich entwickelnden Gase in eine Woulf'sche Ammoniak enthaltende Flasche, welche mit einer zweiten enghalsigen Flasche verbunden ist, damit die Dämpfe vollständig absorbirt werden. Das Brom löst sich unter Stickgasentwickelung in der Ammoniakflüssigkeit, über welcher sich dabei eine Schicht von Bromammoniumnebel sammelt; sobald alles Brom und ein wenig Chlor übergegangen ist, wird der Kork der Chlorentwickelungsflasche etwas geöffnet, damit die Nebel von Bromammonium nicht zurücktreten können, weil sich dann in der Gasentwickelungsröhre durch Einwirkung von Chlorgas sogleich wieder freies Brom bilden würde. Die Lösung von Bromammonium wird mit Salpetersäure angesäuert, und mit titrirter Silberlösung genau ausgefällt, der gelblichweisse Niederschlag enthält vorwaltend Bromsilber, er wird gewogen; die Menge Chlorsilber, welche sich nach dem Gewichte des verwendeten Silbers berechnet, mit dem Gewichte des erhaltenen Silberniederschlags verglichen, giebt den Gehalt des letzteren an Brom (Mohr [1]).

Pisani [2]) fällt das Gemenge mit etwas überschüssiger genau titrirter Silberlösung; der Niederschlag wird ausgewaschen und nach dem Trocknen und Schmelzen gewogen; im Filtrat wird der Ueberschuss an Silber mittelst Jodstärke bis auf 0,0001 Grm. genau bestimmt. Danach ist die Menge des Silbers im Niederschlag und auch die Menge an Chlor + Brom bekannt, und nach den Aequivalentgewichten berechnen sich die Mengen der einzelnen Elemente wie angegeben.

Field [3]) fällt zwei gleiche Portionen des Gemenges mit salpetersaurem Silber; beide Niederschläge werden vollständig ausgewaschen; der erstere dann getrocknet und gewogen, der zweite aber zuerst mit Bromkaliumlösung digerirt, und dann getrocknet und gewogen; der erste Niederschlag enthält das Gemenge von Chlor- und Bromsilber, der zweite reines Bromsilber, und aus dem Mehrgewicht gegen den ersten Niederschlag berechnet sich das Chlorsilber.

Während nach dem früheren Verfahren die Gewichtsdifferenz durch Behandeln mit Chlor direct bestimmt ward, wird nach den letzteren Methoden der Gehalt des Niederschlags an Silber direct bestimmt, und die Menge des daraus zu erhaltenden Chlorsilbers nur durch Rechnung gefunden, was in Bezug auf Schnelligkeit und Genauigkeit manche Vortheile gewährt. Da es nun nach den beschriebenen Methoden auch möglich ist, das Brom nebst nur einem Theil des Chlors zu fällen, und so das erstere zu concentriren, so entspricht dieses Verfahren der indirecten Bestimmung von geringen Mengen Brom oder Chlor allen Anforderungen; es ist jedenfalls von den bekannten dasjenige, welches die sichersten und genauesten Resultate giebt.

Weniger genaue Resultate werden erhalten, wenn die bromhaltende Flüssigkeit mit einer titrirten Lösung von freiem Chlor versetzt wird; die durch abgeschiedenes Brom braungefärbte Flüssigkeit wird durch Kochen entfärbt, dann wieder mit Chlor versetzt, so lange dieses in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 76. — [2]) Annal. des min. [5.] T. X, p. 83; Compt. rend. T. XLIV, p. 352; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 266; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 751; 1857, S. 578. — [3]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. X, p. 234; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 404; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 579.

der jedes Mal durch Kochen entfärbten Flüssigkeit wieder eine braune Färbung hervorbringt (Figuier [1]).

Wenn eine Salzlösung, die nur wenig Chlor enthält, mit Aether unter Zusatz von soviel Chlorwasser, dass gerade alles Brom frei wird, geschüttelt wird, so zeigt der Aether unter sonst gleichen Umständen eine um so tiefere Färbung, je mehr Brom vorhanden ist. Heine [2]) hat hierauf eine colorimetrische Probe zur Bestimmung des Bromgehaltes in Mutterlaugen von Salzsoolen gegründet. Man versetzt eine bestimmte Menge Mutterlauge, deren Gehalt an Brom aber ungefähr bekannt sein muss, mit einem bestimmten Volumen Aether, und setzt dann unter Umschütteln so lange Chlorwasser hinzu, bis die Flüssigkeit die dunkelste Färbung zeigt.

Zum Vergleich nimmt man eine Reihe von Gläsern mit reiner Kochsalzlösung, die mit einer verschiedenen, aber jedes Mal bestimmten Menge von Bromkalium oder Bromnatrium versetzt ist, behandelt sie in gleicher Weise mit Aether und Chlorwasser, und erhält in diesen Probeflüssigkeiten so eine Farbenscala; durch Vergleichung mit diesen künstlichen Mischungen schätzt man nach der Tiefe der Farbe den Gehalt der Mutterlauge an Brom. Es ist bei diesem Verfahren nöthig, dass man die Versuche möglichst schnell beendigt, dass man bei nicht zu hellem Tageslichte arbeitet, weil dieses bald die Farbe schwächt, und dass man gerade die richtige Menge Chlor anwendet; bei zu wenig Chlor wird nämlich nicht alles Brom frei, die Flüssigkeit daher nicht dunkel genug gefärbt; bei zu viel Chlor wird die Farbe aber auch wieder heller durch Bildung von Chlorbrom (Fehling [3]). Ein Nachtheil dieser subjectiven Methode liegt auch in dem Umstande, dass der Gehalt an Brom einigermaassen bekannt sein muss, um darnach die als Farbescala dienenden Probeflüssigkeiten darstellen zu können.

Die Trennung der Bromide von den Chloriden, namentlich des Brombariums von Chlorbarium durch absoluten Alkohol, giebt ein wenig genaues Resultat, da auch das Chlorbarium darin nicht unlöslich ist. Die Behandlung solcher Gemenge mit Alkohol kann aber als Vorbereitung zweckmässig sein, weil dabei der grösste Theil des Chlorids zurückbleibt, und daher ein an Brom reicheres Salzgemenge erhalten wird, in welchem dieses sich dann leichter nachweisen und bestimmen lässt.

Die Trennung von Bromiden und Jodiden bietet keinerlei Schwierigkeit; aus einer Lösung von Brom- und Jodmetall wird das Jod durch Palladiumchlorür vollständig als Jodpalladium PdI gefällt, während alles Brom in Lösung bleibt. Will man das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul fällen, so muss die Flüssigkeit, damit nicht auch Brompalladium niederfällt, mit Chlornatrium versetzt werden, wenn sie nicht schon Chlormetalle enthält. Nachdem das Jod in einer Portion gefällt und bestimmt ist, wird in einer zweiten Portion durch Silbersalz Bromsilber mit Jodsilber niedergeschlagen. Aus dem Mehrgewichte hier berechnet sich die Menge von Bromsilber. Es ist nicht zu bezweifeln, dass das Jod in dem Silberniederschlag auch durch Erhitzen im Bromdampf ausgetrieben, und aus der Gewichtsdifferenz, da 80 Brom

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 303. — [2]) Archiv für Mineralogie, Geognosie u. s. w. von Karsten und Dechen Bd. XIX, S. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 184. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 269.

an die Stelle von 127 Jod treten, die Menge Brom bestimmt werden könnte; diese Methode ist aber noch nicht praktisch geprüft.

Nach Grange[1]) scheidet sich aus einer Lösung von Jod- und Brommetall auf Zusatz von reiner Untersalpetersäure (die frei von Salpetersäure sein muss und durch starkes Glühen von vorher schwach geglühtem salpetersauren Bleioxyd dargestellt wird) nur Jod ab, während das Bromalkalimetall unzersetzt bleibt. Durch Schütteln mit Chloroform löst sich dann das Jod auf; wird die Brommetalllösung darauf mit Salpetersäure und etwas Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich nun auch das Brom ab.

Ist in einer Lösung neben Brom gleichzeitig Chlor und Jod enthalten, so wird aus der schwach sauren Flüssigkeit zuerst das Jod mittelst Palladiumchlorür oder salpetersaurem Palladiumoxydul gefällt, wobei natürlich kein Brompalladium sich abscheiden darf; aus der von Palladiumjodür abfiltrirten Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff zuerst das überschüssige Palladium gefällt, dann mit schwefelsaurem Eisenoxyd der freie Schwefelwasserstoff des Filtrats zersetzt, und zuletzt in dem Filtrate Brom und Chlor gleichzeitig als Silbersalz gefällt, entweder sogleich vollständig, oder fractionirt um alles Brom neben einem Theil des Chlors in dem ersten Niederschlag zu haben. Man verfährt hierbei ganz in der oben beschriebenen Weise, um die Menge des Broms neben dem Chlor durch Behandlung mit Chlorgas oder durch Rechnung zu finden.

Man kann hier, nach Field (s. oben S. 470), Chlor, Brom und Jod neben einander bestimmen, wenn man drei gleiche Theile des Gemenges mit wenig überschüssigem Silber ausfällt, und nach dem Auswaschen den einen Niederschlag unmittelbar wägt; den zweiten Niederschlag zuerst mit gelöstem Bromkalium, den dritten mit Jodkalium digerirt; der erste Niederschlag ist ein Gemenge von Chlor-, Brom- und Jodsilber, der zweite von Brom- und Jodsilber, der dritte ist reines Jodsilber. Man erfährt so den Gehalt des Niederschlags an Silber, und an Chlor + Brom + Jod; daraus und aus den Gewichtszunahmen durch Ueberführung des Chlorsilbers in Bromsilber, und des Chlor- und Bromsilbers in Jodsilber berechnen sich wie oben angegeben leicht die einzelnen Bestandtheile.

Sind bromsaure Salze mit chlorsauren oder jodsauren Salzen, oder mit beiden gleichzeitig gemengt, so kann man durch Glühen für sich oder durch Behandeln der Lösungen mit Schwefelwasserstoff diese Sauerstoffsalze in Haloïdsalze überführen, worauf in der wässerigen Lösung die Halogene nach den ausführlich besprochenen Methoden bestimmt werden.

Bei der Analyse von bromsauren Salzen lässt sich die Säure nicht wohl direct bestimmen, da kein Salz derselben ganz unlöslich ist. Man bestimmt daher die mit der Säure verbundene Base durch Glühen mit Schwefelsäure, oder man glüht das Salz für sich; bleibt dabei reines Oxyd, so berechnet sich aus demselben die Menge der Säure; bleibt Brommetall, so kann in diesem auch in der angegebenen Weise das Brom bestimmt werden. *Fe.*

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 627; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S 167.

Bromätherid s. Vinylbromür. 1. Aufl. Bd. IV, S. 558; auch als Synonym für Bromoform genommen.

Bromätherin s. Vinylbromür-Bromwasserstoff. 1. Aufl. Bd. IV, S. 559.

Bromätheroïd, syn. für Vinylbromür.

Bromäthylen, syn. für Vinylbromür - Bromwasserstoff.

Bromal s. Tribromacetoxylwasserstoff Bd. I, S. 96.

Bromaldehyden, syn. Vinylbromür.

Bromalkalien kann man entsprechend den Chloralkalien in der bleichenden Flüssigkeit annehmen, welche durch Einwirkung von Brom auf wässerige Alkalien entsteht, ein Gemenge von Brommetall mit unterbromigsaurem Salz (s. unterbromige Säure bei Bromsäure).

Bromamid s. Bromstickstoff.

Bromaniloïd s. Tribromanilin Bd. I, S. 1023.

Bromarsin, syn. Kakodylbromür, s. Bd. II. Abth. 1, S. 263.

Bromazoxydifune nennt L. Gmelin das gebromte Azoxybenzid, s. Bd. II. Abth. 1, S. 875.

Brombeeren, auch Braunbeeren, die Früchte von *Rubus fruticosus*, enthalten nach der Analyse von Lupp [1]) in 100 Theilen: 86,4 Wasser und 8,0 lösliche Substanzen, 5,6 unlösliche Substanzen, nämlich 4,4 Zucker 1,2 Aepfelsäure u. a., 0,5 Eiweiss, 1,4 Pectin, Gummi, Farbstoff u. s. w.; 5,2 Kerne, Cellulose u. s. w.; 0,4 Pectose, 0,4 lösliche und 0,07 unlösliche Aschenbestandtheile.

Bromchlorkohlenstoff s. unter Chlorkohlenstoff.

Bromchlorür, Bromchlorid Chlorbrom. Brom absorbirt Chlorgas in grosser Menge, wobei sich Chlorbrom als eine rothgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit bildet; sie ist sehr flüchtig und bildet dunkelgelbe, stark riechende und die Augen zu Thränen reizende Dämpfe, welche stark bleichend wirken, und in denen Metalle schnell zu Chlor- und Brommetall verbrennen. Wird Chlorbrom mit wenig Wasser unter 0⁰ erkältet oder Chlorbromgas durch eine mit Wasser befeuchtete Glasröhre geleitet, so bildet sich Chlorbromhydrat, welches in Blättern oder Nadeln krystallisirt, und bei 7⁰ C. zu einer hellgelben Flüssigkeit schmilzt. Es wird durch Ammoniak zersetzt, indem sich Stickstoffgas, Chlorstickstoff und Bromammonium bildet. Das Chlorbrom löst sich mit gelber Farbe in Wasser; man erhält die Lösung auch durch Auflösen von Brom in gesättigtem Chlorwasser, sie hat den Geruch des Chlorbroms und seine bleichende Wirkung; sie zersetzt sich im Sonnenlicht in Chlorwasserstoff und Bromsäure; eine ähnliche Zersetzung bringen wässerige Alkalien sogleich hervor, Metallchlorid und brom-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 225; Chem. Centralbl. 1857, S. 249.

saures Salz bildend. Die wässerige Lösung wird beim Schütteln mit Aether zersetzt, indem Brom abgeschieden und gelöst wird. *Fe.*

Bromcyan s. Cyanbromür.

Bromfluorid, Bromfluorür, Bromfluor, ist nur wenig bekannt. Fluor wird von Brom leicht absorbirt; die Verbindung ist, nach Leesen [1]), flüssig, leicht löslich im Wasser und greift das Glas nicht merkbar an. Die Verbindung ist als Beschleunigungsmittel zur Herstellung photographischer Bilder durch elektrisches Licht benutzt [2]). *Fe.*

Bromhydrat s. unter Brom S. 460.

Bromhydrin [3]) haben Berthelot und de Luca die von ihnen dargestellten Verbindungen genannt, welche die Elemente von Bromwasserstoff und Glycerin minus Wasser enthalten, und daher der Zusammensetzung nach den neutralen Fetten analog sind. Diese Bromhydrine sind dargestellt durch Einwirkung von Phosphorbromid (PBr_3) und Phosphorperbromid (PBr_5) auf Glycerin. Hierbei werden Gemenge von verschiedenen Glyceriden erhalten. Die Bromhydrine haben die allgemeine Formel $nC_6H_8O_6 + mHBr - pHO$, es sind theils solche, welche den gewöhnlichen Verbindungen analog aus 1 Aeq. Glycerin und 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoffbromür entstehen, und dann die Elemente dieser Verbindungen minus 2, 4 beziehungsweise 6 Aeq. Wasser enthalten, diese sind das Monobromhydrin, das Dibromhydrin und das Tribromhydrin. Bei einigen anderen Verbindungen soll sich eine grössere Menge Wasser abscheiden; Berthelot und de Luca führen als solche das Epibromhydrin und das Hemibromhydrin an. Bei Einwirkung passender Chlor- und Bromverbindungen entstehen Bromhydrochlorhydrin- oder Chlorhydrobromhydrin-Verbindungen; ebenso entsteht bei Einwirkung von Bromacetyl auf Glycerin Acetobromhydrin, Verbindungen, welche die Elemente von Chlorwasserstoff, Essigsäure, Wasserstoffbromid und Glycerin minus Wasser enthalten.

Die Bromhydrine sind häufig isomer mit Allyl- oder Propylenverbindungen; sie sind charakterisirt dadurch, dass sie mit wässerigen Alkalien oder Silberoxyd zersetzt Glycerin regeneriren.

Zur Darstellung der Bromhydrine aus Glycerin und flüssigem Phosphorbromid bringt man in einen Kolben mit 500 Grm. Glycerin nach und nach unter jedesmaligem Abkühlen 500 bis 600 Bromphosphor; nachdem die Mischung 24 Stunden stehen blieb, wird sie aus einer tubulirten Retorte destillirt, bis der Rückstand sich aufbläht und anfängt zu verkohlen. Die Vorlage wird während der Destillation gut abgekühlt und steht mit einer Kalilauge haltenden Flasche in Verbindung; überdies müssen die entweichenden Dämpfe von Acroleïn abgeleitet werden, so dass sie nicht belästigen können.

Das Destillat besteht aus einer leichteren wässerigen und einer schwereren öligen Schicht; es wird im Wasserbade schwach erwärmt, um etwas Acroleïn auszutreiben, dann mit Kalilauge oder gelöschtem Kalk versetzt bis zum Uebersättigen der Säure und zur Zerstörung des Acroleïns. Die Bromhydrine, von denen sich Dibromhydrin und

---

[1]) Lond. Ed. Dubl. Phil. Mag. Decbr. 1844, p. 520. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 501. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIII, p. 98; T. XLV, p. 178; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 67; Pharm. Centralbl. 1856, S. 682; 1857, S. 673; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 304; T. LII, p. 428.

Epibromhydrin in grösserer Menge gebildet haben, sind theils in dem Destillationsrückstand, theils in dem wässerigen, zum Theil in dem öligen Destillate enthalten.

Der Destillationsrückstand wird in Wasser vertheilt mit kohlensaurem Kali übersättigt und mit Aether geschüttelt; beim Abdestilliren oder Eindampfen des Filtrats bleibt Dibromhydrin und etwas Monobromhydrin zurück, gemengt mit anderen Substanzen.

Das wässerige Destillat wird mit Aether geschüttelt; der beim Abdampfen des Filtrats bleibende Rückstand enthält hauptsächlich Epibromhydrin neben den flüchtigeren Producten der Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin.

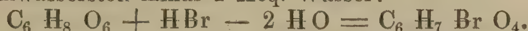
Der im Wasser unlösliche Theil des ursprünglichen Destillats wird mit Kalistückchen einige Stunden in Berührung gelassen, er enthält dann hauptsächlich Epibromhydrin und Dibromhydrin nebst etwas Hemibromhydrin.

Die erhaltenen Gemenge von Glyceriden mit anderen Substanzen werden nun für sich der wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, wobei man aber nicht weiter als auf etwa 240° C. erhitzt; der hierbei bleibende Rückstand wird dann im luftverdünnten Raume bei etwa 10^{mm} Quecksilberdruck destillirt, wobei die Flüssigkeit nun schon bei etwa 120°C. an zu sieden fängt. Zwischen 120° und 160°C. destillirt hauptsächlich Dibromhydrin; zwischen 160° und 200°C. neben Monobromhydrin eine Phosphor haltende Substanz $C_{12} H_9 Br_2 P$; bei 200° bis 220° C. eine syrupartige, in Aether lösliche Flüssigkeit, nach Berthelot und de Luca ein Gemenge von nicht trennbaren Bromhydrinen von der empirischen Formel $nC_6 H_2 + mH O + pH Br$. Im schwarzen Rückstand zeigte sich eine krystallinische Substanz, welche durch Waschen mit kaltem Aether von dem beigemengten Syrup gereinigt werden kann; die Krystalle sollen $C_{36} H_{27} Br O_{14}$ sein, $= 6 C_6 H_8 O_6 + HBr - 22 HO$; Berthelot und de Luca nennen sie *Bromhydrine hexiglycerique;* die Verbindung scheint doch nicht hinreichend rein zu sein, um zu entscheiden, ob sie eine einfache ist.

Die einzelnen Bromhydrine wurden in der angegebenen Weise nur annähernd rein erhalten; ihre Untersuchung ist daher unvollständig.

Monobromhydrin.

Formel: $C_6 H_7 Br O_4$; es enthält die Elemente von 1 Aeq. Glycerin 1 Aeq. Bromwasserstoff minus 2 Aeq. Wasser:

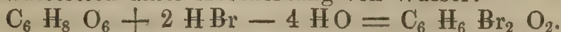


$$C_6 H_8 O_6 + HBr - 2 HO = C_6 H_7 Br O_4.$$

Es ist eine ölartige scharf und aromatisch schmeckende neutrale Flüssigkeit, die sich in Aether löst und bei 10 bis 20^{mm} Barometerdruck gegen 180° C. überdestillirt; für sich bei gewöhnlichem Luftdruck erhitzt zersetzt sie sich unter Entwickelung eines unangenehmen Geruches; längere Zeit (112 Stunden) mit wässeriger Kalilauge auf 100° C. erhitzt, giebt sie Bromkalium und Glycerin.

Dibromhydrin.

Formel: $C_6 H_6 Br_2 O_2$; es entsteht aus den Elementen von Glycerin und Bromwasserstoff unter Abscheidung von Wasser:



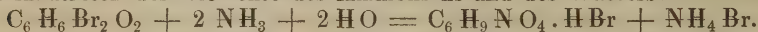
$$C_6 H_8 O_6 + 2 HBr - 4 HO = C_6 H_6 Br_2 O_2.$$

Das Bibromhydrin ist das vorzugsweise bei Einwirkung von Phosphorbromür auf Glycerin entstehende Product; es ist eine ätherisch-

riechende Flüssigkeit von 2,11 specif. Gewicht bei 18⁰C; es ist neutral, in Aether löslich und siedet bei 219⁰C.; durch Kalilauge wird es bei längerem Erhitzen wie das Monobromhydrin zersetzt.

Das Dibromhydrin geht bei Einwirkung von Phosphorperbromid in Tribromhydrin und eine andere Verbindung über; mit Phosphorperchlorid erhitzt, giebt es ein Chlorhydrobromhydrin (s. unten). Mit metallischem Zinn auf 140⁰C. erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Bromzinn und einer eigenthümlichen Zinn haltenden Verbindung, die in Wasser unlöslich, in Aether jedoch löslich, aber weiter nicht untersucht wurde.

Die Lösung von Dibromhydrin in absolutem Alkohol giebt mit trockenem Ammoniakgas behandelt neben Bromammonium Bromwasserstoff-Glyceramin, welches letztere die Zusammensetzung $C_6 H_9 N O_4 . H Br$ hat. Diese Producte entstehen hier aus dem Dibromhydrin durch Hinzutreten der Elemente des Ammoniaks und des Wassers:



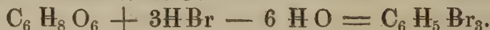
$$C_6 H_6 Br_2 O_2 + 2 NH_3 + 2 HO = C_6 H_9 N O_4 . H Br + NH_4 Br.$$

Aus ganz concentrirter Lösung der Bromwasserstoffverbindung wird auf Zusatz von Kali die reine Base das Glyceramin als eine ölige Schicht abgeschieden, die sich aber sehr leicht in Wasser wie in Aether auflöst. Durch Abdampfen mit überschüssigem Chlorwasserstoff wird aus dem Bromwasserstoffsalz das Chlorwasserstoff-Glyceramin erhalten; das trockene Salz schwärzt sich beim Erhitzen und entwickelt beim Glühen den Geruch wie gebranntes Horn. Seine Lösung in reinem Alkohol mit Platinchlorid versetzt, giebt auf Zusatz von absolutem Alkohol und Aether ein in kleinen gelblich rothen Körnern sich abscheidendes Doppelsalz: $C_6 H_9 N O_4 . H Cl + Pt Cl_2$.

Wird reines Dibromhydrin mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so bildet sich neben Bromammonium eine mehr oder weniger gefärbte amorphe Substanz von der Zusammensetzung $C_{12} H_{12} Br N O_4$, welche in Wasser und Alkohol, Aether und in Essigsäurehydrat unlöslich ist, und dadurch von den übrigen getrennt werden kann. Der Körper verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung des Geruches von verbranntem Horn; durch Einwirkung von Salpetersäure wird er gelb.

Tribromhydrin.

Formel: $C_6 H_5 Br_3$; es enthält die Elemente von Glycerin und Bromwasserstoff minus Wasser:



$$C_6 H_8 O_6 + 3 H Br - 6 H O = C_6 H_5 Br_3.$$

Dieses Bromhydrin ist isomer mit dem Bromallylbromür-Bromwasserstoff, $C_6 (H_4 Br) Br + H Br$, aber in seinen Eigenschaften wesentlich verschieden. Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorperbromid auf Dibromhydrin oder Epibromhydrin; das Gemenge wird destillirt, das Destillat mit Wasser behandelt und dann rectificirt, bei 175⁰ bis 180⁰C. geht dann Tribromhydrin über; bei fortgesetzter Destillation kommt bei etwa 210⁰C. eine andere Verbindung $C_6 H_7 Br_3 O_2$.

Das Tribromhydrin ist ein schwere, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, es verflüchtigt sich gegen 180⁰C.; es wird allmälig von Wasser, schneller beim Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd zersetzt unter Bildung von Glycerin.

Die weniger flüchtige Verbindung $C_6 H_7 Br_3 O_2$ lässt sich als ein Tribromhydrinhydrat, $C_6 H_5 Br_3 + 2 H O$, oder als ein Bromwasserstoff-Bibromhydrin, $C_6 H_6 Br_2 O_2 + H Br$ ansehen; seine Constitution

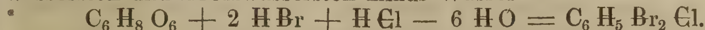
ist nicht näher untersucht; feuchtes Silberoxyd zersetzt es leicht bei 100° C. unter Bildung von Glycerin.

Isotribromhydrin.

Diese der vorhergehenden isomere Verbindung $C_6 H_5 Br_3$ wird, nach Berthelot und de Luca, durch Einwirkung von Brom auf Allyljodür (s. Bd. I, S. 559) erhalten; es ist flüssig und wird wie das Tribromhydrin durch Einwirkung von Silberoxyd unter Bildung von Glycerin zerlegt; es unterscheidet sich von diesem wesentlich durch den höheren Siedpunkt von 217°C. Eine nähere Untersuchung hat die Eigenschaften beider Verbindungen im reinen Zustande vollständiger zu erforschen.

Chlorhydrobibromhydrin.

Formel: $C_6 H_5 Br_2 Cl$; das sind die Elemente von Glycerin, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff minus Wasser:

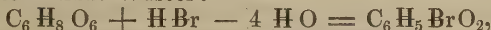


$$C_6 H_8 O_6 + 2 HBr + HCl - 6 HO = C_6 H_5 Br_2 Cl.$$

Es ist isomer mit dem Chlorallylbromür - Bromwasserstoff, $C_6 (H_4 Cl) . Br + HBr$. Es bildet sich beim Behandeln von Bibromhydrin mit Phosphorperchlorid (PCl_5), analog dem Tribromhydrin. Es ist eine schwere gegen 200° C. flüchtige Flüssigkeit, welche, durch feuchtes Silberoxyd bei 100° C. zersetzt, wieder Glycerin giebt.

Epibromhydrin.

Formel: $C_6 H_5 Br O_2$; es ist isomer, aber nicht identisch mit Brompropionyl, $C_6 (H_5 Br) O_2$, enthält die Elemente von Glycerin und Bromwasserstoff minus Wasser:



$$C_6 H_8 O_6 + HBr - 4 HO = C_6 H_5 Br O_2,$$

ist also darin dem Monobromhydrin ähnlich, enthält aber 2 HO weniger als dieses, steht also zu demselben der Zusammensetzung nach in ähnlichem Verhältniss wie die Nitrile zu den Amiden. Diese bei Behandlung von Glycerin mit Phosphorbromür in vorwiegender Menge entstehende Verbindung ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch und durchdringendem Geschmack, sie hat bei 14° C. ein specif. Gewicht von 1,615, ist neutral und siedet bei 138° C. Das specif. Gewicht des Dampfes (bei 178° C. untersucht) ergab sich zu 5,78, während es bei einer Condensation auf 4 Vol. sich zu 4,66 berechnet.

Wässeriges Kali, leichter noch feuchtes Silberoxyd zersetzt es bei 100° C. unter Bildung von Bromkalium und Glycerin; mit Phosphorperbromid zusammengebracht, giebt es Bibromhydrin, zugleich entwickelt sich aber Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoffgas und Propylen unter Bildung einer schwarzen Substanz.

Hemibromhydrin.

Formel: $C_{12} H_9 Br O_4$; es enthält die Elemente von 2 Aeq. Glycerin auf 1 Aeq. Bromwasserstoff minus 8 Aeq. Wasser: $2 C_6 H_8 O_6 + H Br. - 8 HO$. Es ist eine neutrale, in Aether lösliche Flüssigkeit, welche unter 200° C. übergeht, auch durch wässeriges Kali zersetzt wird und Bromkalium und Glycerin giebt. *Fe.*

Bromide. Bromüre. Die Verbindungen des Broms mit elektropositiven Elementen lassen sich meistens direct erhalten, so verbindet Brom sich mehr oder weniger leicht direct mit Wasserstoff, Schwe-

fel, Phosphor, Arsen, Jod und namentlich mit den Metallen. Aus organischen Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Brom häufig bromirte Verbindungen, das Brom tritt nämlich hierbei an die Stelle von Wasserstoff, welcher entweder in den organischen Radicalen selbst enthalten, oder damit verbunden war; der dabei zugleich sich bildende Bromwasserstoff wird entweder ausgeschieden oder bleibt in der Verbindung. Die einzelnen Bromverbindungen werden unter dem Namen der betreffenden Elemente oder Radicale (s. Arsenbromid, Kaliumbromid, Aethylbromid u. s. w.) ausführlich beschrieben werden. Hier soll nur noch das Verhalten der Metallbromide oder Brommetalle im Allgemeinen besprochen werden.

Viele Metalle verbinden sich direct mit freiem Brom oft unter Licht- und Wärmeentwickelung, so Antimon, Arsen, Zinn; bei Kalium steigert sich die Reaction leicht bis zur Verpuffung; Wismuth, Eisen, Quecksilber verbinden sich mit flüssigem Brom unter Erwärmung, die beim Erhitzen von aussen sich leicht bis zum Glühendwerden steigert; selbst Gold löst sich schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen in Brom; auf Platin wirkt es dagegen auch in der Wärme nicht ein. Nach Favre und Silbermann entwickelt 1 Aeq. Brom mit 1 Aeq. Kalium 90188 Wärmeeinheiten, mit Blei 32802, mit Silber 25618, mit Wasserstoff nur 9322 Wärmeeinheiten.

Viele Metalloxyde werden durch Brom zersetzt, Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, so die reinen und erdigen Alkalien und ihre kohlensauren Salze, wenn sie im Bromdampf zum Glühen erhitzt werden, wobei sich Brommetall bildet unter Abscheidung von Sauerstoffgas (und beziehungsweise Kohlensäure). In Berührung mit Wasser zersetzt das Brom die Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur; hierbei bildet sich neben Brommetall zuweilen vielleicht unterbromigsaures, in der Regel bromsaures Salz, seltener ein höheres Oxyd oder Hyperoxyd (letzteres bei Kobalt- und Nickeloxydul und Bleioxyd); einzelne Metalloxyde (Thonerde, Eisenoxyd u. a.) werden durch Brom nicht verändert.

Die Metallchloride werden durch freies Brom nicht zersetzt, es zerlegt aber Metalljodide unter Abscheidung von Jod, oder Bildung von Bromjod. Chlorsilber wird durch Bromkalium vollständig in Bromsilber umgewandelt (Field, s. S. 470).

Die löslichen Metallsulfurete geben mit Brom Metallbromide unter Abscheidung von Schwefel.

Einige Metalle zerlegen das Bromwasserstoffgas leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Metallbromid, besonders Kalium, Natrium, Zinn; andere sehr langsam wie Quecksilber; Eisen, Zink u. a. lösen sich in wässerigem Bromwasserstoff unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Metalloxyde zerlegen sich mit Bromwasserstoff meistens leicht in Wasser und Brommetall. Die Bromide haben ihrer Entstehung wie den Eigenschaften nach grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden. Die flüchtigen Bromide haben einen höheren Siedepunkt als die Chloride; bei manchen Bromiden beträgt die Siedepunktdifferenz zwischen den Bromiden und den analogen Chloriden x . 32° C., wenn x Aeq. Brom und x Aeq. Chlor in der Verbindung enthalten ist (Kopp[1]). Die Brommetalle sind meistens farblos, viele krystallisirbar, und wahrscheinlich isomorph mit den entsprechen-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 265.

den Chloriden. Die meisten Bromide sind in Wasser, viele auch in Alkohol, einzelne in Aether löslich; das Quecksilberbromür und das Silberbromid sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, und auch das Bromblei ist sehr wenig löslich, weniger als Chlorblei; die löslichen Brommetalle werden daher selbst bei grosser Verdünnung durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd gefällt, und selbst bei mässiger Verdünnung noch durch Bleisalze; der Quecksilberniederschlag wie der Silberniederschlag ist gelblichweiss, der Silberniederschlag schwärzt sich am Lichte langsam und löst sich nur in concentrirtem, nicht in verdünntem Ammoniak.

Die Brommetalle nehmen zum Theil Ammoniak auf. Verschiedenartige Bromide vereinigen sich unter einander zu Doppelverbindungen, welche, nach Bonsdorff, als Bromsalze zu betrachten sind; solche Verbindungen bilden die Bromalkalimetalle mit den Bromiden von Quecksilber, Eisen, Gold, Platin u. a. Auch Bromwasserstoff verbindet sich mit einzelnen Bromiden zu sauren Verbindungen.

Einige Brommetalle können nur im festen Zustande bestehen, und werden durch Einwirkung von Wasser sogleich zersetzt in unlösliches basisches Metallbromid oder Oxybromid, unter Abscheidung von freiem Bromwasserstoff, welches einen kleinen Theil des Metallbromids unverändert löst, so verhalten sich die Bromide von Antimon und Wismuth.

Beim Erhitzen für sich werden die meisten Metallbromide nicht verändert, einige sind unzersetzt flüchtig, andere verflüchtigen sich nicht. Die Bromide von Gold und Platin werden beim Erhitzen zersetzt, indem Brom entweicht. Bei Zutritt von Luft geglüht, geben viele Metallbromide Metalloxyd und freies Brom; manche Metallbromide zerfallen schon beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung in Metalloxyd und Bromwasserstoff (Bromaluminium u. a.).

Chlor zersetzt alle Brommetalle auf trockenem Wege beim Erhitzen, wie in wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, es bildet sich Metallchlorid und Brom wird frei, oder bei Ueberschuss von Chlor bildet sich Chlorbrom, welches auch gelb gefärbt ist; beim Schütteln der mit Chlor versetzten Brommetalle mit Aether löst das Brom sich im Aether mit gelber Farbe. Auch unterchlorigsaure Salze scheiden aus den Brommetallen Brom ab.

Chlorwasserstoff zersetzt die Metallbromide in der Hitze unter Abscheidung von Bromwasserstoff. Ist zugleich etwas bromsaures Salz zugegen, so wird durch gegenseitige Zersetzung desselben mit Bromwasserstoff Brom frei.

Beim wiederholten Glühen von Bromalkalimetallen mit Chlorammonium bildet sich viel Chloralkalimetall, doch ist die Umwandlung nie vollständig.

Im trockenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, werden die Brommetalle zersetzt, es entwickelt sich neben schwefliger Säure gelblicher Bromdampf, der durch seine Farbe und die dadurch bewirkte dunkelgelbe Färbung von Stärkmehlpapier erkannt wird.

Auch mit Salpetersäure erhitzt, zersetzen sich die meisten Brommetalle und entwickeln dann Bromdampf. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, geben die Metallbromide rothe Dämpfe oder ein braunrothes Destillat von reinem Brom, welches mit Ammoniak daher eine farblose Lösung giebt (Unterschied von Chlor und Chlorchromsäure).

Wasserhaltende Schwefelsäure zersetzt die meisten Brommetalle auch in Lösung leicht, es wird Bromwasserstoff abgeschieden, welcher bei Anwendung von concentrirter oder wenigstens nicht zu verdünnter Schwefelsäure sich mit derselben sogleich zersetzt in freies Brom, schweflige Säure und Wasser; bei Gegenwart von viel Wasser bleibt der Bromwasserstoff grösstentheils unverändert, oxydirt sich aber sogleich auf Zusatz von Braunstein, Bleihyperoxyd, oder von Salpetersäure.

Mit saurem schwefelsauren Kali im trockenen Zustande zusammengeschmolzen, werden die Brommetalle wie durch Schwefelsäure zersetzt, es entwickelt sich Brom und schweflige Säure. Die Bromide der schweren Metalle werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt unter Bildung von löslichem Bromalkalimetall.

Vor dem Löthrohr mit Kupferoxyd enthaltendem Phosphorsalz erhitzt, färben die Brommetalle die Flamme blau (wie die Chlormetalle), besonders an den Rändern ins grünliche gehend (Unterschied von den Chlormetallen). *Fe.*

Bromindopten, Zersetzungsproduct von Indigblau durch Brom, s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 22.

Bromjod, Jodbromid. Jod löst sich leicht in Brom auf, indem es sich damit zu Bromid verbindet; es entstehen hierbei zwei Bromverbindungen, Jodbromür und Jodbromid, gemengt mit überschüssigem Jod oder Brom.

Jodbromür.

Brom-Jod im Minimum bildet sich, wenn man überschüssiges Jod mit Brom versetzt; die dabei entstehende Verbindung ist fest, sie verflüchtigt sich leicht in rothbraunen Dämpfen, und giebt beim Sublimiren rothbraune farrenkrautähnliche Krystalle von widrigem Geruch und schrumpfenden Geschmack. Die Zusammensetzung ist nicht angegeben (Balard).

Jodbromid.

Fünffach-Brom-Jod. Zusammensetzung: IBr_5. Dieses Bromid bildet sich beim Zusammenbringen von Jod mit überschüssigem Brom. Es ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, zeigt einen widrigen Geruch und schrumpfenden Geschmack; sie löst sich ziemlich reichlich in Wasser unter Abscheidung von etwa überschüssigem Jod, bleicht Lackmus ohne es zu röthen; die wässerige Lösung zersetzt sich schnell im Sonnenlichte unter Bildung von Jodsäure und Bromwasserstoff; mit wässerigen Alkalien zerlegt das Jodbromid sich sogleich, es entsteht Brommetall und jodsaures Salz, wonach es die angegebene der Jodsäure analoge Zusammensetzung haben muss. Mit der passenden Menge Wasser bildet das Jodbromid bei — 2° bis — 3° C. ein

Bromjodhydrat, welches in braungelben spiessigen Krystallen oder krystallinischen Massen, von Geruch und Geschmack des Bromjods, sich abscheidet. Bei + 4° C. schmelzen die Krystalle und bilden zwei getrennte Flüssigkeitsschichten, die eine Bromjod, die andere Wasser, etwas Bromjod in Lösung enthaltend; in der Kälte vereinigen sich beide Schichten wieder zu Hydrat (Löwig). *Fe.*

Bromjodhydrat s. unter Bromjod.

Bromisatin, Zersetzungsproduct von Indigblau mittelst Brom, s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 123.

Bromit, Bromsilber, *Bromure d'argent*, *bromic Silver*, *plata verde*. Diese in Mexiko und Chile ziemlich reichlich vorkommende und zur Gewinnung des Silbers benutzte Mineralspecies $AgBr$ krystallisirt tesseral; die Krystalle sind gewöhnlich klein und zeigen die Flächen des Hexaëders, Octaëders und Rhombendodekaëders, zum Theil in Combinationen, oder kommen als krystallinische Körner vor. Oliven-, zeisiggrün bis gelb, grau anlaufend, mehr oder weniger durchscheinend, im Striche gleichfarbig und stark glänzend; Härte = 1,0 bis 2,0; sehr milde bis geschmeidig; specif. Gewicht = 5,8 bis 6,0. Vor dem Löthrohre sehr leicht schmelzbar; in concentrirtem Ammoniak in der Wärme löslich, in Säuren kaum etwas. *K.*

Bromitonsäure s. Citronsäure, Verwandlungen.

Bromkalk nennt man wohl das Product, welches man durch Zusatz von Brom zu Kalkhydrat erhält, ein Gemenge von Bromcalcium mit bromsaurem und vielleicht unterbromigsaurem Kalk, oder auch freies Brom enthaltend. Es wirkt bleichend, und hat namentlich in der Photographie Anwendung gefunden.

Bromkiesel s. Siliciumbromid.

Bromkohlenstoff, flüssiger, eine ältere unrichtige Bezeichnung von Serullas für Formylbromür = C_2HBr_3, welches also auch Wasserstoff enthält, überdies im reinen Zustande nicht flüssig, sondern krystallisirt ist, daher der Name in keiner Beziehung passt.

Bromkohlenstoff. Die Verbindungen zwischen Brom und Kohlenstoff sind noch wenig bekannt; es ist wahrscheinlich, dass solche ähnlich den Chlorkohlenstoffen existiren und wie diese durch Einwirkung von Brom auf verschiedene organische Producte stehen. Bis jetzt sind drei solcher Verbindungen dargestellt, aber nur unvollständig bekannt.

1) Viertel-Bromkohlenstoff. Hermann [1]) erhielt einen bromarmen Bromkohlenstoff, dessen einfachste Formel C_4Br ist, indem er das bei der Darstellung von Brom erhaltene Bromöl (s. Bromkohlenwasserstoff) tropfenweise auf glühende Glasscherben fallen liess; die neben Kohle und einem dunkelroth gefärbten Oel erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Aether oder Terpentinöl oder durch wiederholte Sublimation bei 120° bis 130° C. gereinigt. Die Verbindung bildet farblose klinorhombische Krystalle, schmilzt vor dem Sublimiren, lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen.

2) Starrer Einfach-Bromkohlenstoff. Löwig [2]) stellte einen festen Bromkohlenstoff dar von der Formel C_2Br_2 oder wahrscheinlich C_4Br_4 durch Einwirkung von Brom auf Alkohol oder Aether. Nach ihm soll Brom in Weingeist von 0,84 specif. Gewicht so lange eingetragen werden, bis die Flüssigkeit heftig aufzubrausen anfängt; es wird dann weingeistige Kalilösung bis zur Entfärbung und darauf Wasser zugesetzt, worauf beim Verdunsten in gelinder Wärme sich zuerst ein gel-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 288. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 295.

bes Oel abscheidet und danach fester Bromkohlenstoff, welcher durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Dieselbe Verbindung soll sich aus Aether bilden, wenn man diesen mit Brom versetzt und die Lösung nach längerem Stehen destillirt; aus dem bräunlichen Rückstand scheidet sich nach Zusatz von Kali beim Zumischen von Wasser der Bromkohlenstoff in besonders reichlicher Menge ab (Löwig[1]).

Auch aus dem aus der Kreuznacher Soole (mit Aether?) dargestellten Brom soll sich beim Abdampfen nach dem Zusetzen von hinreichend wässerigem Kali fester Bromkohlenstoff ausscheiden.

Der Bromkohlenstoff bildet, nach Löwig, weisse, undurchsichtige, camphorähnliche, fettig anzufühlende und leicht zerreibliche Schuppen, von gewürzhaftem Geruch und brennendem, hintennach kühlendem und anhaltend süssem Geschmack. Er schmilzt bei 50° C. zu einem wasserhellen Oel und sublimirt bei 100° C. in perlmutterglänzenden Krystallnadeln, er löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Er wird weder durch wässerige Säuren, noch durch Kochen mit Kalilauge zersetzt. Er verbrennt, in der Weingeistflamme erhitzt, schwierig, wird im geschmolzenen Zustand durch Chlorgas sogleich zersetzt; mit Kupferoxyd erhitzt giebt er Brommetall und Kohlensäure, über glühendes Eisen geleitet giebt er Bromeisen und Kohle ohne Gasentwickelung.

Die Entstehung und Zusammensetzung dieser Verbindung erfordert genauere Untersuchung.

3) Flüssiger Bromkohlenstoff. Poselger[2]) fand, dass bei der Rectification von käuflichem Brom die Flüssigkeit zuletzt erst bei 120° C. kochte, und dass aus den letzten Antheilen des Destillats auf Zusatz von verdünntem kaustischen Kali ein ölartiger Bromkohlenstoff Cn Brn, wahrscheinlich C_4 Br_4 abgeschieden wird, der also mit der Löwig'schen Verbindung isomer wäre, aber einen verschiedenen Aggregatzustand zeigte. Dieser flüssige Bromkohlenstoff ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von aromatischem Geruch und süssem Geschmack; er hat ein specif. Gewicht von 2,43, bleibt bei 25° C. noch flüssig und siedet bei 120° C. Er ist nicht löslich in Wasser, mischt sich aber in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether und auch mit Brom. Er ist nicht brennbar und wird von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht zersetzt. *Fe.*

Bromkohlenwasserstoff, syn. mit **Vinylbromür-Bromwasserstoff**, s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 559.

Bromkohlenwasserstoff. Hermann der Aeltere[3]) bemerkte schon früher, dass bei Darstellung von Brom aus der Schönebecker Mutterlauge (s. S. 458) zuletzt mit dem Brom ein weniger flüchtiges Oel übergehe, welches er Bromöl nannte. Hermann der Jüngere[4]) hat nun später diesen Körper nach Entstehungsweise und Zusammensetzung einer wiederholten Untersuchung unterworfen. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 2,55, ist im reinen Zustande farblos, färbt sich aber schon am Licht bald roth durch Freiwerden von Brom; überschüssige Kalilauge zersetzt es sogleich unter Bildung von Brom-

---

[1]) Völckel erhielt hierbei nur ein Oel, aber keinen festen Bromkohlenstoff. Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. XLI, S. 119. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 297. — [3]) Schweigger-Seidel's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XLIX, S. 387. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 284.

kalium. Es fängt bei 118° C. an zu sieden, zersetzt sich aber dabei, während der Siedepunkt steigt; an der Luft erhitzt, brennt es mit russender Flamme. Das Oel entsteht, nach Hermann, wahrscheinlich bei Einwirkung von Brom, Braunstein und Schwefelsäure auf einen in der Mutterlauge enthaltenen organischen Körper, der in Schwefelsäure nicht löslich ist, in Kali mit rother Farbe sich löst und daraus durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt wird.

Hermann hielt anfangs[1]) das Oel für einen Bromkohlenwasserstoff, $C_2 H Br_2$; eine spätere Untersuchung[2]) zeigt, dass das Oel ein Gemenge sei, und einen bei 20° C. krystallisirbaren Körper enthalte, Formylbromür oder Bromoform (= $C_2 H Br_3$ s. 1. Aufl. Bd. III, S. 186), welches bei 20° C. herauskrystallisirt, während ein Oel zurückbleibt, welches auf 94,1 Brom, 5,4 Kohlenstoff und 0,4 Wasserstoff enthält, und welches der Zusammensetzung und den Zersetzungsproducten nach ein Gemenge zu sein scheint von Bromoform mit Einfach-Bromkohlenstoff, $C_2 Br_2$, welche beide Körper sich aber nicht trennen liessen. *Fe.*

Bromlit, syn. **Alstonit** (s. Bd. I, S. 607).

Brommetalle s. **Bromide**.

Bromöl s. unter **Bromkohlenwasserstoff**.

Bromoform s. **Formylbromid** (1. Aufl. Bd. III, S. 186).

Bromorceïd, **Bromorceïn**, **Bromorcin** s. unter **Orcin** (1. Aufl. Bd. V, S. 733).

Bromosamid s. u. **Salicylamide** (1. Aufl. Bd. VII, S. 68).

Bromotriconsäure, **Bromoxaform** s. **Citronsäure, Verwandlungen durch Brom**.

Bromphosphor s. **Phosphorbromide** (1. Aufl. Bd. VI, S. 265).

Bromsäuren. Brom zeigt gegen Sauerstoff ein ähnliches Verhalten wie Chlor; direct hat es noch nicht mit demselben verbunden werden können; bei Einwirkung von Brom auf Metalloxyde bildet sich neben Brommetall auch ein Oxyd des Broms. Genauer bekannt ist nur die Bromsäure, $Br O_5$; alle Versuche, eine Ueberbromsäure $Br O_7$ darzustellen, sind bis jetzt vergebens gewesen; dass eine unterbromige Säure $Br O$ existirt, wenn sie auch noch nicht dargestellt ist, dafür sprechen manche Gründe.

Unterbromige Säure.

Die Existenz einer solchen der unterchlorigen Säure $Cl O$ analogen Verbindung $Br O$ ist höchst wahrscheinlich, sie ist aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt. Wird Bromwasser mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, so bildet sich schwer lösliches basisches Quecksilberbromid, und eine bleichende Flüssigkeit, aus welcher sich durch Destillation im Vacuum unterbromige Säure darstellen lassen soll (Balard). Nach Gay-Lussac lässt sich die unterbromige Säure in gleicher Weise wie die unterchlorige Säure (s. d. Art.) gasförmig darstellen.

---

[1]) Ebendas. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 211; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 373.

Bringt man Brom mit verdünnten wässerigen Alkalien in der Kälte zusammen, so bildet sich neben Brommetall und sehr wenig bromsaurem Salz eine Flüssigkeit, welche nicht nach Brom riecht, welche Lackmus und Indigo zerstört, überhaupt stark bleichend wirkt, und mit Ammoniak Stickgas entwickelt; beim Erhitzen für sich verliert die Flüssigkeit kein Brom; aber es bildet sich bromsaures Salz und die bleichende Eigenschaft verschwindet. Ebenso wird diese durch Erhitzen mit Alkohol zerstört, wobei Aufbrausen stattfindet, und eine flüchtige Verbindung gebildet wird. Man muss daher wohl annehmen, dass die farblose bleichende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Brom auf wässerige reine oder kohlensaure Alkalien entsteht, ein Gemenge ist von Bromalkalimetall mit unterbromigsaurem Alkali, ein Gemenge welches den bleichenden Chlorverbindungen entspricht.

Bromsäure.

Die der Chlorsäure analoge Verbindung. Formel: BrO_5. Brom lässt sich weder direct mit freiem Sauerstoff verbinden, noch durch Salpetersäure, Chlorsäure oder Uebermangansäure oxydiren. Wird Bromwasser zwischen die Pole einer Volta'schen Säule gebracht, so bildet sich, nach Balard, wohl Bromwasserstoff, aber nie Bromsäure, bei der Elektrolyse von Bromkalium aber soll sich nach ihm neben freiem Sauerstoff auch etwas Bromsäure bilden; nach Riche[1]) dagegen bildet sich beim Einleiten des galvanischen Stroms in wässeriges Brom Bromsäure, und er empfiehlt sogar diese Methode zur Darstellung der reinen Säure. Brom oxydirt sich bei Einwirkung von unterchloriger Säure zu Bromsäure unter Abscheidung von Chlor; in Berührung mit Goldoxyd bildet es bromsaures Goldoxyd und Bromgold. Wird wässeriges Brom mit Chlorgas behandelt, oder Chlorbrom mit Wasser zusammengebracht, so bildet sich Salzsäure neben Bromsäure. In Berührung mit wässerigen fixen Alkalien bildet Brom bromsaures Alkali neben Bromalkalimetall, und zwar in folgendem Verhältniss: $6KO + 6Br = 5KBr + KO \,.\, BrO_5$.

Am leichtesten stellt man die freie Bromsäure dar durch Abscheidung aus ihren Salzen. Wenn man eine heisse gesättigte Lösung von bromsaurem Kali in Wasser mit überschüssiger Kieselflusssäure versetzt, die Flüssigkeit filtrirt und bei gelinder Wärme verdampfen lässt, und nochmals von dem abgeschiedenen Kalium-Siliciumfluorid durch Glaspulver abfiltrirt, so erhält man eine unreine Bromsäure, die noch immer Kalisalz beigemengt enthält, welches wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure nicht durch Alkohol abgeschieden werden kann. Man stellt daher diese Säure besser aus dem bromsauren Baryt dar, indem man 100 Thle. des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure (aus 24 concentrirter Säure und 240 Wasser) einige Zeit unter öfterem Umschütteln digerirt. Es erfolgt hier auch bei längerem Digeriren keine vollständige Zersetzung, so dass einerseits im Rückstande noch bromsaurer Baryt bleibt (der nur durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure vollständig zerlegt wird), und andererseits in der klar abgegossenen Lösung sich neben Bromsäure etwas freie Schwefelsäure findet; man fällt diese letztere durch Zusatz der nöthigen Menge von Barytwasser, lässt die Flüssigkeit klar absetzen (beim Filtriren durch Pa-

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 348; Chem. Centralbl. 1858, S. 959; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 101.

pier färbt sie sich durch freies Brom gelblich), und durch Verdampfen etwas concentriren (Rammelsberg). Nach Riche (s. o.) erhält man reine Bromsäure durch Elektrolyse von wässerigem Brom.

Die Bromsäure kann nur in wässeriger Lösung erhalten werden; möglichst concentrirt ist sie ein farbloses Liquidum, ein wenig dickflüssig, fast geruchlos, oder von schwachem, entfernt an Brom erinnernden Geruch und von stark saurem Geschmack. Die wässerige Lösung röthet zuerst Lackmus, entfärbt es aber dann schnell; sie lässt sich nicht ohne Zersetzung concentriren, beim Erhitzen zerfällt sie in Brom und Sauerstoff, nach Rammelsberg schon bei 100° C.; nach Balard soll ein kleiner Theil der Säure im Vacuum wie beim Erwärmen unzersetzt verdampfen. Salpetersäure wirkt nicht verändernd auf die Bromsäure ein; concentrirte Schwefelsäure entzieht ihr Wasser und macht sie dadurch zerfallen; höher oxydirbare Körper, wie schweflige und phosphorige Säure, zersetzen sich damit in freies Brom und Schwefelsäure oder Phosphorsäure; Schwefelwasserstoff bildet damit Schwefel, Wasser und Brom; Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff geben Chlorbrom oder Bromjod und Wasser; Bromwasserstoff und Bromsäure zerfallen in Brom und Wasser. Weingeist und Aether und organische Körper überhaupt entziehen der Säure leicht den Sauerstoff, indem sie sich oxydiren.

Bromsaure Salze. Sie sind von Balard und von Löwig, später namentlich von Rammelsberg[1]) dargestellt und untersucht. Die Bromsäure bildet mit den Metalloxyden neutrale Salze von der Zusammensetzung, $MO . BrO_5$. Die Salze enthalten in krystallisirtem Zustande meistens Krystallwasser; dieses wird oft erst bei 180° bis 200° C. vollständig ausgetrieben, bei einer Temperatur bei welcher sich die Salze selbst schon zu zersetzen anfangen. Man erhält die Verbindungen durch Zusammenbringen der freien Säure, wie sie aus dem Barytsalz abgeschieden wird, mit den reinen Basen oder ihren kohlensauren Salzen. Die bromsauren Alkalien bilden sich bei Einwirkung von Brom auf die wässerigen Alkalien, von dem zugleich entstehenden Brommetall lassen sie sich durch Krystallisation leicht trennen. Chlorbrom giebt mit den Alkalien bromsaures Salz und Chlormetall, welche beide Verbindungen sich auch durch Krystallisation trennen lassen, oder dadurch, dass man das Gemenge derselben mit salpetersaurem Silber fällt, wobei sich bromsaures Silber neben Chlorsilber niederschlägt; beim Kochen des Niederschlages mit Barytwasser wird nur das erstere Salz zersetzt und löslicher bromsaurer Baryt gebildet, während Silberoxyd und Chlorsilber ungelöst zurückbleiben. Kein bromsaures Salz ist in Wasser unlöslich, das Quecksilberoxydul- und das Silberoxydsalz sind aber wenig löslich, und die freie Bromsäure wie die leicht löslichen bromsauren Salze fällen daher die nicht zu verdünnten Lösungen von Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalzen, erstere gelblichweiss, letztere weiss. Chlorbarium giebt in den Lösungen von bromsaurem Alkali nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von bromsaurem Baryt. Concentrirte Lösungen von Bleisalzen geben mit bromsauren Salzen einen weissen Niederschlag, aus verdünnten Lösungen scheiden sich erst nach einiger Zeit Krystalle von bromsaurem Blei ab.

Alle bromsauren Salze verpuffen auf glühenden Kohlen, sie werden schon durch Erhitzen für sich zersetzt, sie geben hierbei theils

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LII, S. 79 und Bd. LV, S. 63.

allen Sauerstoff ab und hinterlassen Brommetall (bromsaure Alkalien), theils entwickelt sich Sauerstoff und Bromdampf, während ein Oxyd (Magnesia- oder Zinksalz u. a.) oder ein Gemenge von Oxyd mit Bromid (Blei- oder Kupfersalz) zurückbleibt. Mit brennbaren Körpern, Schwefel, Kohle, Harz u. s. w., gemengt, verpuffen die bromsauren Salze durch den Schlag oder Druck, wie beim Erhitzen oder bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.

Verdünnte Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, zerlegen die bromsauren Salze; die abgeschiedene Bromsäure zerfällt dabei meistens sogleich in Brom und Sauerstoff; nur bei Abscheidung aus schwerlöslichen Salzen, wie das Barytsalz, bleibt die Säure im verdünnten Zustande unzersetzt (s. oben Darstellung der freien Säure). Säuren, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, wie schweflige und phosphorige Säure, Chlorwasserstoff, Brom- oder Schwefelwasserstoff u. a. m., zersetzen die bromsauren Salze, oxydiren sich dann aber zugleich auf Kosten der Bromsäure in gleicher Weise wie bei der freien Säure.

Bromsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.BrO_5$, wird direct durch Sättigen der Säure mit Ammoniak oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryt oder Kalk mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Beim langsamen Verdunsten der Lösung schiesst es in weissen Nadeln oder Krystallkörnern an, die wahrscheinlich tesseral sind. Das Salz verpufft heftig nicht nur beim gelinden Erhitzen, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit; es kann daher nicht im festen Zustande aufbewahrt werden; bei der Zersetzung bildet es Stickgas, Brom, Sauerstoff und Wasser. Mit Salzsäure übergossen, zersetzt sich das Salz, giebt dabei nur wenig Chlorammonium.

Bromsaurer Baryt: $BaO . BrO_5 + aq.$ Wird Brom oder Chlorbrom in Barytwasser gelöst, so lange sich die Flüssigkeit entfärbt, so scheidet sich in kurzer Zeit der bromsaure Baryt krystallinisch aus, während Brombarium oder Chlorbarium gelöst bleiben. Durch Umkrystallisiren wird das bromsaure Salz rein erhalten. Zweckmässiger wird es durch doppelte Zersetzung aus bromsaurem Kali dargestellt, 100 Thle. desselben werden in kochendem Wasser gelöst, mit einer gesättigten Lösung von 74 krystallisirtem Chlorbarium oder besser noch von 78 wasserfreiem essigsauren Baryt versetzt, worauf man die Flüssigkeit langsam erkalten lässt; das bromsaure Salz scheidet sich ab, während Chlorkalium oder essigsaures Kali in Lösung bleiben. Wegen der leichten Löslichkeit des letzteren Salzes ist die Anwendung von essigsaurem Baryt der von Chlorbarium vorzuziehen.

Der bromsaure Baryt bildet ein krystallinisches Pulver oder dünne Prismen des monoklinometrischen Systems mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . P \infty . 0P . + P \infty . - P \infty$. Die Winkel sind $\infty P : \infty P = 82^0, 10'$, $(P\infty) : (P\infty) = 79^0 5'$, $0P : \infty P \infty = 93^0 2'$, $\infty P \infty : - P \infty = 138^0 0'$; das Salz ist isomorph mit dem chlorsauren Baryt (Rammelsberg[1]). Es löst sich in 130 kaltem und 24 kochendem Wasser; es verliert sein Krystallwasser erst über 200° C. Auf glühenden Kohlen verpufft das Salz mit grüner Farbe; für sich erhitzt, zersetzt es sich unter Licht und Wärmeentwickelung in Brombarium und Sauerstoffgas, ohne ein überbromsaures Salz dabei zu bilden. Salz-

[1]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 16.

säure oder mässig verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Salz unter Abscheidung von Chlorbrom oder Brom; stark verdünnte Schwefelsäure scheidet die Bromsäure unzersetzt ab.

Bromsaures Bleioxyd: $PbO . BrO_5 + aq$. Bromsäure und gelöste bromsaure Salze fällen aus einer concentrirten Bleisalzlösung weisses bromsaures Bleioxyd. Am besten stellt man dieses Salz dar durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in der wässerigen erwärmten Säure; es krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden, mit dem Strontiansalz isomorphen Prismen. Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren auch über Schwefelsäure kein Wasser; sie lösen sich bei mittlerer Temperatur in 75 Thln. Wasser. Das Salz wird beim Erhitzen zersetzt, schon bei 180° C. geht unter Gasentwickelung etwas Brom fort, wobei sich zugleich braunes Bleihyperoxyd bildet, während bei stärkerem Erhitzen rothe Mennige oder gelbes Bleioxyd entsteht. Im Rückstande bleibt Bleioxyd mit etwas Bromblei.

Bromsaures Ceroxydul, $CeO.BrO_5 + 6aq.$, erhält man durch Fällen von gelöstem bromsauren Baryt mit schwefelsaurem Ceroxydul, und Verdampfen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure. Das Salz krystallisirt in farblosen Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen, auch über Schwefelsäure nicht verwittern.

Bromsaures Chromoxyd. Beim Zersetzen von schwefelsaurem Chromoxyd mit bromsaurem Baryt wird ein grünes Filtrat erhalten, welches beim Abdampfen bald Brom entwickelt, sich gelbroth färbt und zuletzt einen dunkelrothen, fast ganz aus Chromsäure bestehenden Rückstand hinterlässt.

Bromsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in wässeriger Bromsäure mit rothgelber Farbe. Die Lösung hinterlässt beim Verdampfen über Schwefelsäure einen Syrup, der beim Eintrocknen im Wasserbade fast reines braunes basisches Salz $5 Fe_2O_3 . BrO_5 + 30 HO$ zurücklässt, das in Wasser unlöslich ist.

Bromsaures Eisenoxydul: $FeO . BrO_5$. Kohlensaures Eisenoxydul bis zur Sättigung in wässeriger Bromsäure gelöst, giebt beim Abdampfen im luftleeren Raume ein in Octaëdern krystallisirendes neutrales Oxydulsalz; seine Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von basischem Oxydsalz.

Wird schwefelsaures Eisenoxydul mit bromsaurem Kali gefällt, so findet sogleich Zersetzung Statt, Brom wird frei, während basisch-schwefelsaures Eisenoxyd niederfällt.

Bromsaures Kadmiumoxyd: $CdO . BrO_5 + aq$. Durch Fällen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit bromsaurem Baryt und Verdampfen des Filtrats dargestellt, bildet es durchsichtige rhombische Säulen mit Winkeln von 127° und 53°, deren scharfe Seitenkanten durch zwei schmale Flächen, die Enden durch vier Flächen ersetzt sind. Das Salz löst sich schon in 0,8 kaltem Wasser; durch Erhitzen zersetzt, hinterlassen die Krystalle Kadmiumoxyd mit etwas Bromkadmium.

Bromsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak, $CdO . BrO_5 + 3 NH_3$, setzt sich aus der Lösung von bromsaurem Kadmium in Ammoniak beim Verdunsten über gebranntem Kalk als ein weisses Krystallmehl ab, welches in der Wärme Ammoniak verliert, und auch beim Uebergiessen mit Wasser zersetzt wird.

Bromsaures Kali: $KO . BrO_5$. Es wird durch Eintragen von Brom in mässig concentrirte Lösung von Kalihydrat dargestellt; aus

der mit Brom gesättigten, schwach gelblichen Flüssigkeit scheidet sich das bromsaure Kali beim Erkalten fast vollständig ab, so dass beim Eindampfen der Mutterlauge kaum noch weitere Krystalle dieses Salzes erhalten werden. Das zuerst erhaltene Krystallpulver wird durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren vom Bromkalium gereinigt.

Das bromsaure Kali bildet farblose wasserfreie Krystalle von 3,271 specif. Gewicht (Kremers), das Salz krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in Nadeln, oder beim langsamen Abkühlen in vier- und sechsseitigen Tafeln oder in Würfeln mit abgerundeten Ecken, beim freiwilligen Verdunsten in kleinen Schuppen, zuweilen in dendritischen Massen; nach Fritzsche immer in Formen des regulären Systems, nach Rammelsberg in Rhomboëdern, mit Endkantenwinkeln von 86° 18′, und davon sich ableitenden Formen.

Das bromsaure Kali löst sich nach neueren Versuchen von Kremers[1]), die von seinen früheren Bestimmungen nur wenig differiren:

bei 0°	in 32,1	Thle.	Wasser
„ 10°	„ 18,5	„	„
„ 20°	„ 14,4	„	„
„ 40°	„ 7,5	„	„
„ 60°	„ 4,4	„	„
„ 80°	„ 2,9	„	„
„ 100°	„ 2,0	„	„

Pohl giebt an, dass 1 Thl. Salz sich in 17,5 Thln. Wasser bei 17°C. lösen.

Das specifische Gewicht der Lösung von 6,46 Thln. Salz in 100 Thln. Wasser bei 19°,5 C. ist = 1,046. Die gesättigte Lösung siedet bei 104°C. (Kremers). In absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

Beim Auflösen von bromsaurem Kali in Wasser hat Fritzsche[2]) eine eigenthümliche interessante, noch nicht näher erklärte Erscheinung beobachtet. Wenn das Salz aus einer vollkommen neutralen oder mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung krystallisirt ist, so verknistern die Krystalle im Glasrohre ein wenig bei 100° bis 150°C., mit grosser Heftigkeit aber bei 300° bis 350°C., indem sie mit lebhaftem Geräusch zu Pulver zerfallen; sie verlieren hierbei etwa 1,3 Proc. am Gewicht, hauptsächlich Wasser. Wird dieses verknisterte Pulver in kaltes Wasser gebracht, so entwickeln sich von den ungelösten Stückchen aus fortwährend kleine Glasbläschen, die aus reinem Sauerstoff bestehen. Beim Auflösen in warmem Wasser ist diese Gasentwickelung sehr lebhaft; beim Auflösen des Salzes in kaltem Wasser bleibt auch das meiste Gas gelöst. Wird die Lösung verdampft, so wird wieder nur reines bromsaures Kali erhalten, vielleicht durch Aufnahme von etwas Sauerstoff aus der Luft.

War das bromsaure Kali aus einer alkalischen Lösung krystallisirt, so zeigt sich beim Erhitzen nur ein schwaches Decrepitiren, und beim Auflösen des erhitzten Pulvers ist eine Gasentwickelung nicht mehr bemerkbar.

Das bromsaure Kali wird von concentrirter Schwefelsäure unter heftigem Knistern zersetzt, die Bromsäure zerfällt dabei, es wird Brom und Sauerstoff frei. Beim Erhitzen für sich schmilzt das Salz erst über 350°C., worauf es unter Entwickelung von Sauerstoff anfängt sich zu

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 497; Bd. XCIV, S. 255; Bd. XCVII, S. 1, Bd. XCIX, S. 25 u. 58. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 285.

zersetzen, anfangs langsam, bald aber zeigt sich eine Feuererscheinung, das Salz wird zuerst an einem Punkte und dann schnell durch die ganze Masse glühend, wobei die Sauerstoffentwickelung mit explosionsartiger Heftigkeit stattfindet, so dass nach dem Aufhören der Verglimmungserscheinung reines geschmolzenes Bromkalium zurückgeblieben ist. Es zeigt sich hier ohne Zwischenkunft eines fremden Körpers dieselbe Erscheinung, wie sie sich bei einem Gemenge von chlorsaurem Kali mit Braunstein oder Kupferoxyd zuweilen zeigt.

Mit brennbaren Körpern gemengt explodirt das bromsaure Kali beim Schlagen oder Erhitzen mit grosser Heftigkeit und es erfordert ein solches Gemenge die gleiche Vorsicht wie ein derartiges mit chlorsaurem Kali.

Bromsaurer Kalk, $CaO . BrO_5 + aq$. Die mit Kalk oder kohlensaurem Kalk gesättigte wässerige Bromsäure giebt beim Abdampfen ein in monoklinometrischen Tafeln oder in nadelförmigen Säulen krystallisirendes Salz mit Winkeln $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 79^0 56'$, $\infty P2 : \infty P2$ daselbst $= 118^0 22'$, $+P : +P$ daselbst $= 98^0 41'$, $-P : -P$ daselbst $= 106^0 22'$, $(\frac{1}{2} P \infty) : (\frac{1}{2} P \infty)$ daselbst $= 123^0 33'$ (Rammelsberg); es löst sich bei mittlerer Temperatur in 1,1 Th. Wasser zu einer syrupdicken Lösung; die Krystalle verlieren das Krystallwasser erst bei 180°C.; stärker erhitzt geben sie Sauerstoffgas und Bromcalcium.

Bromsaures Kobaltoxydul: $CoO . BrO_5 + 6 aq$. Durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Kobaltoxydul in wässeriger Bromsäure, oder durch Zersetzung aus schwefelsaurem Kobaltoxydul und bromsaurem Baryt. Das Salz krystallisirt beim Abdampfen der Lösung in hyacinthrothen durchsichtigen Octaëdern; sie lösen sich in 2,2 Thln. Wasser; die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen in niederfallendes Kobaltoxyd und entweichenden Bromdampf. Beim Erhitzen des trockenen Salzes bleibt Kobaltoxyd zurück.

Das bromsaure Kobaltoxydul löst sich beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak, während ein brauner an der Luft grün werdender Niederschlag zurückbleibt, zu einer rothen Flüssigkeit, welche an der Luft durch Sauerstoffabsorption braun wird, und beim Abdampfen, wenn sie von etwa niederfallendem Oxydhydrat abfiltrirt ist, dunkelbraune Krystalle giebt, welche wahrscheinlich das bromsaure Fuscokobaltiak Fremy's enthalten.

Bromsaures Kupferoxyd, $CuO . BrO_5 + 5 aq.$, wird durch Auflösen von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in wässeriger Bromsäure oder aus bromsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Das Salz krystallisirt erst aus der concentrirten Lösung in hellblauen oder blaugrünen Krystallen; diese sind sehr leicht in Wasser löslich, verwittern nicht an der Luft, zerfallen aber im Vacuum über Schwefelsäure zu einem grünlichweissen Pulver; bei 180°C. getrocknet, enthalten sie noch ein wenig Wasser; auf 200°C. erhitzt, geht das letzte Wasser, aber auch zugleich etwas Brom fort. Beim Erhitzen bleibt ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferbromid zurück.

Wird die wässerige Lösung des neutralen Salzes mit wenig Ammoniak versetzt, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag von basischem Salz: $6 CuO . BrO_5 + 10 HO$; auf 200° C. erhitzt verliert er das Wasser und wird graugrün.

Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO . BrO_5 + 2 NH_3$.

Das bromsaure Kupferoxyd löst sich in überschüssigem Ammoniak, auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Salz von der angegebenen Zusammensetzung als dunkelblaues Krystallpulver ab; es löst sich in wenig Wasser, durch Ueberschuss von Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Feuererscheinung.

Bromsaures Lanthanoxyd: $LaO . BrO_5 + 6$ aq. Durch Fällung von bromsaurem Baryt mit schwefelsaurem Lanthanoxyd und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhalten. Das Salz bildet amethystrothe Krystalle, welche bei 160° C. 20,4 Proc. Wasser verlieren.

Bromsaures Lithion: $LiO . BrO_5$. Das Salz krystallisirt aus der bis zur Syrupsconsistenz verdampften wässerigen Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in Nadeln, die in trockener Luft verwittern, an der Atmosphäre aber bald zerfliessen.

Bromsaure Magnesia, $MgO . BrO_5 + 6$ aq., wird durch Lösen von Magnesia in wässeriger Bromsäure, oder Fällen von bromsaurem Kali mit Fluorkieselmagnesium dargestellt. Das Salz krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen regulären Octaëdern, welche sich bei 15° C. in 1,4 Thln. Wasser lösen; die Krystalle schmelzen beim Erhitzen zuerst in ihrem Krystallwasser; dieses geht grösstentheils bei 200° C. fort; der letzte Antheil entweicht aber erst bei einer etwas höheren Temperatur, bei welcher auch schon Sauerstoff sich entwickelt.

Doppelsalze von bromsaurer Magnesia mit bromsaurem Kali oder Natron haben noch nicht dargestellt werden können.

Bromsaures Manganoxydul bildet sich wohl beim Auflösen von Manganoxydul in wässeriger Bromsäure; aber nach wenigen Augenblicken findet eine vollständige Zersetzung statt, es entwickelt sich Brom, und alles Mangan fällt als Manganoxydhydrat nieder.

Bromsaures Natron: $NaO . BrO_5$. Dieses Salz wird wie das bromsaure Kali durch Auflösen von Brom in kaustischem Natron und Umkrystallisiren erhalten. Unterhalb + 4° C. krystallisirt ein wasserhaltendes Salz in vierseitigen, an der Luft verwitternden Nadeln. Ueber + 4° C. scheidet sich das Salz in kleinen glänzenden wasserfreien Krystallen ab, die Tetraëder sind mit den Flächen des Gegentetraëders, des Würfels und des Rhomboidaldodekaëders; das Salz ist isomorph mit dem bromsauren Kali (Löwig) und chlorsaurem Natron (Mitscherlich). Das feste Salz polarisirt das Licht (Marbach [1]). 1 Thl. Salz löst sich:

bei 0° C.	in 3,6 Wasser	bei 60° C.	in 1,6 Wasser
» 20°	» 2,6 »	» 80°	» 1,3 »
» 40°	» 2,0 »	» 100°	» 1,1 »

Die Lösung

von 7,44	Salz	in 100	Thln. Wasser	hat bei 19°,5	ein sp. Gew. von	1,0560
» 15,01	»	» 100	»	» » 19°,5	» » »	1,1099
» 23,15	»	» 100	»	» » 19°,5	» » »	1,1650
» 30,99	»	» 100	»	» » 19°,5	» » »	1,2158
» 38,84	»	» 100	»	» » 19°,5	» » »	1,2642.

Die gesättigte Lösung des Salzes siedet bei 109° C. (Kremers [2]). Das bromsaure Natron bildet leicht übersättigte Lösungen. Das trockene

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 412. — [2]) Literatur s. bei bromsaurem Kali.

Salz schmilzt beim Erhitzen, und zersetzt sich bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von brennbaren Körpern wie das Kalisalz.

Bromsaures Natron mit Bromnatrium: $3(NaO . BrO_5) + 2 NaBr + 6$ aq. Wird Brom in gelöstes kaustisches Natron eingetragen, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lauge neben dem bromsauren Salz und dem Bromnatrium auch eine wasserhaltende Doppelverbindung beider bald in grösserer, bald in geringerer Menge in nadelförmigen Krystallen, meistens verwachsen mit Tetraëdern von bromsaurem Natron; zuweilen bildet die Doppelverbindung monoklinometrische Combinationen mit häufiger Zwillingsbildung. Die Krystalle werden durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung des schwerer löslichen bromsauren Salzes. In der Mutterlauge, in welcher die Krystalle sich bildeten, lösen sie sich bei 40° bis 50°C. auf, und krystallisiren beim Abkühlen wieder heraus. Beim Erhitzen verlieren sie ihr Krystallwasser (Fritzsche[1]).

Bromsaures Nickeloxydul: $NiO . BrO_5 + 6$ aq. Es wird wie das Kobaltoxydulsalz dargestellt, und krystallisirt in schön grünen regelmässigen Octaëdern, an deren Ecken sich Würfelflächen zeigen. Die einer Würfelfläche parallel geschnittenen Plättchen zeigen im Polarisationsmikroskop starke Einwirkung auf das polarisirte Licht (Marbach[2]). Das Salz löst sich in 3,6 Thln. kaltem Wasser. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen das Wasser; sie lösen sich in Ammoniak; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich dann

Bromsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiO . BrO_5 + NH_3$, als ein blaugrünes Pulver ab, welches durch Wasser zersetzt wird, wie das entsprechende Kobaltoxydulsalz.

Bromsaures Palladiumoxydul scheint sich beim Auflösen von Palladiumoxydulhydrat in wässeriger Bromsäure zu bilden.

Bromsaures Platinoxyd. Beim Fällen von schwefelsaurem Platinoxyd mit bromsaurem Baryt erhält man ein gelbes Filtrat, welches bromsaures Platinoxyd enthalten muss; beim Abdampfen im Wasserbad entwickelt es Sauerstoff und etwas Bromdampf, worauf sich Zweifach-Bromplatin abscheidet.

Bromsaures Quecksilberoxyd: $HgO . BrO_5 + 2$ aq. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit wässeriger Bromsäure in ein weisses unlösliches Pulver von neutralem Salz, welches sich in der Kälte nur wenig in der überschüssigen Säure löst; beim Erwärmen löst es sich etwas reichlicher und krystallisirt dann beim Erkalten in kleinen Prismen. Das Salz löst sich in 600 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur, und in 64 Thln. von 100° C. Es löst sich in Salzsäure unter Zersetzung. Auf 130° bis 140° C. erhitzt, zersetzt es sich unter Verpuffung, wobei Bromür und Bromid sublimirt, während etwas Oxyd zurückbleibt, Brom und Sauerstoff aber fortgeht.

Aus der warmen wässerigen Lösung fällt überschüssiges Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, eine Verbindung von bromsaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyd und Quecksilberamid, $HgO . BrO_5 + HgO + HgH_2N$; diese Verbindung giebt mit Kalilauge behandelt kein Ammoniak; erhitzt detonirt sie sehr heftig.

Bromsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . BrO_5$, wird durch

---

[1]) Petersb. Acad. Bull. T. XV, p. 273; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 186. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 412.

Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit bromsaurem Kali erhalten, oder wenn wässerige Bromsäure mit Quecksilberoxydul vollständig neutralisirt ist; es scheidet sich hier als weisses Pulver ab. Wird das Quecksilberoxydul in etwas überschüssiger Bromsäure gelöst, so scheidet das neutrale Salz beim Verdampfen sich in glänzenden Krystallblättchen ab. Das bromsaure Quecksilberoxydul ist unzersetzt nur mit Hülfe von Säuren in Wasser löslich; mit Wasser allein gekocht, giebt es ein gelbes basisches Salz: $2\,Hg_2O\,.\,BrO_5$. Erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Detonation.

Bromsaures Silberoxyd, $AgO\,.\,BrO_5$, wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit freier Bromsäure oder bromsaurem Alkali erhalten. Ein weisses amorphes Pulver, am Lichte bald grau werdend; nach Rammelsberg glänzende quadratische Prismen (P : P in den Endkanten = 121° 58′, in den Seitenkanten = 86° 38′) und ist isomorph mit chlorsaurem Silberoxyd. Es löst sich nur wenig in Wasser oder Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak. Beim raschen Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung, wobei sich ein Theil des Bromsilbers als gelber Dampf verflüchtigt.

Bromsaures Silberoxyd-Ammoniak, $AgO\,.\,BrO_5 + 2\,NH_3$, wird durch freiwilliges Verdunsten der gesättigten Lösung von bromsaurem Silber in Ammoniak in farblosen prismatischen Säulen erhalten. Wasser zersetzt die Verbindung schnell, aber auch beim Aufbewahren im trockenen Zustande zerfallen die Krystalle, sie werden feucht und gelb, und es bildet sich Bromsilber, Wasser und Stickgas.

Bromsaurer Strontian: $SrO\,.\,BrO_5 + aq$. Aus der Lösung von kohlensaurem Strontian in wässeriger Bromsäure scheidet das Salz sich in kleinen, glänzenden, rhomboidalen Prismen mit abgestumpften Seitenkanten ab; das Salz ist isomorph mit dem Barytsalz, das Verhältniss der Achsen ist hier = 1 : 1,1642 : 1,2292. Der schiefe Achsenwinkel = 89°. Die Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Thln. Wasser; sie verlieren über Schwefelsäure nicht an Gewicht (nach Löwig sind die Krystalle lange vierseitige, an der Luft verwitternde Nadeln). Bei 120° C. getrocknet, ist das Salz wasserfrei. Beim Erhitzen zersetzt es sich rasch in Sauerstoff und Bromstrontium.

Bromsaure Thonerde. Durch Lösen von Thonerdehydrat in wässeriger Bromsäure, oder Fällen von bromsaurem Kali mit Fluorsilicium-Aluminium und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure wird eine zähe klare an der Luft zerfliessende Masse erhalten.

Bromsaures Uranoxyd. Die Auflösung von Uranoxydhydrat in wässeriger Bromsäure, oder das Filtrat von bromsaurem Baryt mit schwefelsaurem Uranoxyd giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure einen gelben Syrup, der nicht krystallisirt. Beim Abdampfen im Wasserbad entwickelt sich reichlich Brom, worauf der Rückstand, ein basisches Salz, erstarrt. Wird diese Masse in Wasser gelöst, und das von dem ungelösten braunen Pulver abfiltrirte wieder abgedampft und wieder gelöst, und dies wiederholt, bis sich der Rückstand vollständig löst, so wird beim Verdunsten über Schwefelsäure ein gelbes pulveriges Salz erhalten, eine basische Wasser haltende Verbindung.

Bromsaures Wismuthoxyd. Wird Wismuthoxydhydrat mit Bromsäure übergossen, so bildet sich ein basisches unlösliches Salz neben wenig gelöstem Salz. Das basische Salz, $3\,Bi_2O_3\,.\,2\,BrO_5 + 6\,HO$, ist ein weisses nicht krystallinisches Pulver, welches erst bei 150° bis

160° C. sein Wasser verliert; bei höherer Temperatur aber sich rasch zersetzt unter Zurücklassung von basischem Bromwismuth.

Wird die neben dem basischen Salz erhaltene saure Lösung verdampft, so entwickelt sich bald Brom und Sauerstoff, und es bleibt eine geringe Menge eines an der Luft zerfliesslichen Rückstandes.

Bromsaure Yttererde scheidet sich als weisses Pulver oder beim Verdunsten der salpetersauren Lösung in weissen Rinden ab, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, beim Verdunsten der Lösung bleibt wasserfreies Salz zurück.

Bromsaures Zinkoxyd, $ZnO . BrO_5 + 6$ aq., wird durch Lösen von kohlensaurem Zink in freier Säure oder durch Fällen des schwefelsauren Salzes mit bromsaurem Baryt erhalten. Es krystallisirt beim Abdampfen der Lösung in regulären Octaëdern mit Würfelflächen; die Krystalle sind mit denen des Magnesiasalzes isomorph. Das Salz ist in 1 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber über Schwefelsäure, sie schmelzen bei 100° C. in ihrem Krystallwasser, werden aber erst bei 200° C. völlig wasserfrei, zersetzen sich dabei aber auch schon unter Entwickelung von Bromdampf und Sauerstoff und Zurücklassung von pulverigem Zinkoxyd. Das Salz wird durch wenig Ammoniak zersetzt, durch einen Ueberschuss aber vollständig gelöst.

Bromsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO . BrO_5 + NH_3 + 3$ aq. Die Lösung von bromsaurem Zinkoxyd in Ammoniak giebt beim freiwilligen Verdunsten über Kalihydrat kleine prismatische Krystalle der Doppelverbindung. An der Luft werden die Krystalle feucht und gelb, und riechen nach freiem Brom. Von Wasser und Alkohol werden sie unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt. Bei gelindem Erhitzen zersetzt das Salz sich unter starkem Zischen, wobei die einzelnen Theile racketenartig hin- und herfahren und sich Brom neben Stickgas und Wasser entwickelt.

Bromsaures Zinnoxyd. Wässerige Bromsäure löst von Zinnoxydhydrat auch nach längerer Zeit nur wenig auf; das Hydrat nimmt aber Säure auf, und stellt dann über Schwefelsäure getrocknet eine glasartige Masse dar, welche bei 180° C. 18 Proc. an Gewicht verliert.

Bromsaures Zinnoxydul. Bromsaures Kali fällt wässeriges Zinnchlorür gelblichweiss; der Niederschlag ist nicht weiter untersucht. *Fe.*

Bromschwefel s. Schwefelbromide.

Bromschwefelsäure s. unter Schwefelsäure.

Bromsilber, natürliches, s. Bromit S. 480.

Bromstärke s. d. Bd. S. 460 u. 461, und unter Stärke.

Bromstickstoff, Stickstoffsuperbromid (oder Bromamid?). Diese dem Chlorstickstoff analoge Verbindung ist wahrscheinlich NBr_3. Sie ist nicht direct dargestellt, sondern aus Chlorstickstoff. Wenn man dieses unter einer dünnen Schicht von destillirtem Wasser mit einer tropfenweise zuzufügenden Lösung von Bromkalium versetzt, so verwandelt der gelbe Chlorstickstoff sich allmälig in öligen schwarzrothen Bromstickstoff. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; er ist sehr flüchtig und verbreitet beim Verdampfen einen höchst widrig riechenden, die Augen stark angreifen-

den Dampf; er zersetzt sich unter Wasser schnell, noch leichter als Chlorstickstoff, unter Bildung von Stickgas und bromhaltendem Bromammonium; wässeriges Ammoniak zersetzt ihn unter Bildung dicker weisser Nebel; in Berührung mit Phosphor oder Arsen explodirt er mit grosser Heftigkeit und zeigt sonst alle Eigenschaften des Chlorstickstoffs (Millon)[1]. *Fe.*

Bromus-Asche. Way und Ogston[2]) haben *Bromus erectus* und *Br. mollis* untersucht; sie fanden in 100 Thln. lufttrockener Substanz:

	Br. erectus.	Br. mollis.
Wasser	59,6	76,6
Asche	2,1	1,4
100 Asche enthielt:		
Kali	20,3	30,1
Natron	—	0,3
Kalk	10,4	6,6
Magnesia	5,0	2,6
Eisenoxyd	0,26	0,28
Schwefelsäure	5,5	4,9
Kieselerde	38,5	33,3
Kohlensäure	0,5	9,1
Phosphorsäure	7,5	9,6
Chlorkalium	10,6	—
Chlornatrium	1,4	3,1

Fe.

Bromwasser s. unter Brom (d. Bd. S. 460).

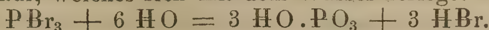
Bromwasserstoff, Bromwasserstoff- oder Hydrobromsäure, Wasserstoffbromid. Formel H̶B̶r, oder $\left.\begin{matrix}Br\\ H\end{matrix}\right\}$. Diese von Balard zuerst dargestellte, dem Chlorwasserstoff analoge und diesem in allen Eigenschaften höchst ähnliche Verbindung bildet sich sowohl durch directe Vereinigung der freien Elemente, wie bei Zersetzung verschiedener Wasserstoff haltenden Verbindungen durch Brom und durch Zerlegung von wässerigen Brommetallen mittelst Säuren.

Wasserstoffgas verbindet sich mit Brom selbst im directen Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bringt man in ein solches Gemenge einen glühenden Körper, so erfolgt die Verbindung beider Elemente dort, wo sie unmittelbar erhitzt werden, aber die Entzündung setzt sich nicht wie sonst in ähnlichen Gemengen durch die ganze Masse fort. Vollständiger als so erfolgt die Vereinigung beider Elemente, wenn man das Gemenge von Bromdampf mit Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm leitet (Corrcnwinder), oder wenn man eine brennende Wasserstoffflamme in einen Cylinder mit Bromdampf bringt; es entstehen hier sogleich die weissen Dämpfe von Bromwasserstoff. Brom zersetzt das Wasser im Sonnenlicht wie beim Erhitzen unter Bildung von Bromwasserstoff und Abscheidung von freiem Sauerstoff; leichter und vollständiger ist die Zersetzung von Wasser bei Gegenwart eines Körpers, der den Sauerstoff desselben aufnimmt, wie Phos-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIX, p. 75. — [2]) Journ. Roy. Agric. Soc. [2.] Vol. XII, p. 530; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 668.

phor, Schwefel oder niedrige Oxydationsstufen dieser Elemente. Hierauf beruhen nun die gewöhnlichen Methoden zur Bildung des Wasserstoffbromids.

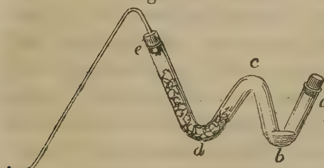
Zur Darstellung von Bromwasserstoff bringt man Brom und Phosphor mit wenig Wasser zusammen; es bildet sich hier zuerst Phosphorbromür, welches sich mit dem Wasser zerlegt:



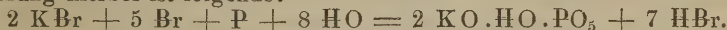
$$PBr_3 + 6\,HO = 3\,HO.PO_3 + 3\,HBr.$$

Wird hierbei nicht mehr als die nöthige Menge Wasser angewendet, so entweicht Bromwasserstoff gasförmig; war zu viel Wasser genommen, so wird die Säure davon absorbirt und zurückgehalten. Wenn hierbei Phosphor und Brom bei Gegenwart von wenig Wasser in unmittelbare Berührung miteinander gebracht werden, so findet die Verbindung und darauf folgende Zersetzung unter heftiger, zuweilen selbst bis zur Explosion sich steigernder Erhitzung statt; man verfährt zweckmässig deshalb in folgender Weise. Man bringt an die Stelle *d* der an beiden Seiten offenen dreimal gebogenen Glasröhre Fig. 12 etwas Phosphor, füllt darüber, wie die Figur zeigt, feuchte Glasstücke; in die Biegung *b* bringt man etwas Brom, verschliesst das Rohr nun an dem Ende *a* mit einem Pfropf und bringt bei *e* ein Gasleitungsrohr an. Wird nun bei *b* so schwach erwärmt, dass etwas Brom verdampft, so findet sogleich die Reaction zwischen Phosphor und Wasser statt, und sind die Glasstücke nicht zu stark befeuchtet, so entweicht Bromwasserstoff als farbloses Gas, welches über Quecksilber aufgefangen wird.

Fig. 12.



In ähnlicher Weise bildet sich das Gas beim Erwärmen eines Gemenges von 2 Thln. Phosphor mit 25 Thln. Brom und 15 Thln. Bromkalium mit wenig Wasser in einer Retorte; doch erfolgt die Zersetzung unter starker Erwärmung und mit grosser Heftigkeit, daher man im Anfang den Apparat abkühlen muss, um das Uebersteigen zu verhindern, während später dagegen erwärmt werden muss (Millon). Die Zersetzung hierbei ist folgende:



$$2\,KBr + 5\,Br + P + 8\,HO = 2\,KO.HO.PO_5 + 7\,HBr.$$

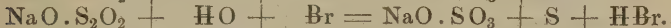
Sehr zweckmässig erscheint die Anwendung von unterphosphorigsaurem, schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salz; diese zersetzen mit Brom in Berührung das Wasser in ähnlicher Weise wie Phosphor; es bildet sich hier Bromwasserstoff und ein phosphorsaures oder schwefelsaures Salz:



$$CaO.PO + 6\,HO + 4\,Br = CaO.2\,HO.PO_5 + 4\,HBr$$



$$NaO.SO_2 + HO + Br = NaO.SO_3 + HBr$$



$$NaO.S_2O_2 + HO + Br = NaO.SO_3 + S + HBr.$$

Mené bringt 4 Thle. krystallisirten unterphosphorigsauren Kalk mit 1 Thl. Wasser und 5 Thln. Brom in einen Gasentwickelungsapparat; die Zersetzung erfolgt sogleich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Oder man erwärmt 6 Thle. krystallisirtes schwefligsaures Natron mit 1 Thl. Wasser und 3 Thln. Brom (Mené). Statt des schwefligsauren Natrons kann man auch das im Handel vorkommende unterschwefligsaure Natron verwenden (Gladstone).

Beim Zersetzen von Bromkalium oder Bromnatrium mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich auch Bromwasserstoffgas, analog wie aus dem Chlornatrium Chlorwasserstoff, aber ein Theil desselben

zersetzt sich mit der freien Schwefelsäure in Wasser, Brom und schweflige Säure, weshalb man hier kein reines Bromwasserstoffgas erhält. Nimmt man zur Zersetzung statt Schwefelsäure Phosphorsäure, so entwickelt sich dagegen auch aus dem Bromkalium oder Natrium reines Bromwasserstoffgas (Berzelius).

Der reine Bromwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack, von 2,73 specif. Gewicht ($^1/_2$ Vol. Bromgas und $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas zu 1 Vol. Bromwasserstoffgas vereinigt). Durch Erkältung auf —73°C. wird das Gas in eine farblose tropfbare Flüssigkeit verwandelt, welche bei dieser Temperatur weniger als eine Atmosphäre Spannung zeigt, und bei noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrt (Faraday). Das Bromwasserstoffgas giebt in Berührung mit Luft weisse dicke Nebel durch Anziehung von Feuchtigkeit; es wird von Wasser in grosser Menge und unter starker Wärmeentwickelung absorbirt; und selbst von Eis unter Schmelzung desselben; hierbei bildet sich wässerige Bromwasserstoffsäure.

Das Bromwasserstoffgas wird beim Hindurchleiten durch eine glühende Glasröhre weder für sich, noch wenn es gemengt ist mit Sauerstoff, zersetzt. Chlor zersetzt es leicht und vollständig unter Abscheidung von Brom; bei Ueberschuss von Chlor bildet sich Chlorbrom. Starke Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure zersetzen die Verbindung unter Abscheidung von Brom und Bildung von Wasser und Untersalpetersäure oder schwefliger Säure. Kalium zersetzt das Bromwasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, Zinn beim Erwärmen, indem 1 Vol. Bromwasserstoff $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas ausgiebt. Quecksilber zersetzt das Gas nicht, oder wenigstens erst nach sehr langer Zeit; nach Berthelot[1]) findet eine Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einem Jahr statt; beim Erhitzen des Gases mit Quecksilber in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°C. bildete sich nach 50 Stunden Bromquecksilber und Wasserstoff. Die Metalloxyde zersetzen es leicht in Brommetalle und Wasser; mit den Hyperoxyden oder Metallsäuren zusammengebracht, entwickelt es zugleich Brom; auch mit Bromsäure zerfällt es leicht in Brom und Wasser.

Bromwasserstoffgas verbindet sich mit Ammoniak direct zu Bromammonium; mit Phosphorwasserstoff zu einem ähnlichen in Würfeln krystallisirenden, unverändert sublimirbaren, an der Luft zerfliesslichen Salz.

Wässerige Bromwasserstoffsäure wird durch Sättigen von Wasser mit Bromwasserstoffgas erhalten. Einfacher ist es, die wässerige Säure direct darzustellen, was am leichtesten geschieht, indem man Brom mit überschüssigem Wasser zersetzt und dann Phosphor in kleinen Stückchen zufügt, bis die Flüssigkeit farblos ist; man setzt jetzt neue Mengen Brom hinzu, dann wieder Phosphor und so abwechselnd, bis die Flüssigkeit die gewünschte Concentration hat. Man kann auch den Phosphor zuerst mit Wasser übergiessen und das Brom allmälig zusetzen. Man erhält hier ein Gemenge von Phosphorsäurehydrat mit wässerigem Bromwasserstoff, die durch Destillation leicht getrennt werden. Statt Phosphor kann auch, wie bei Darstellung des Bromwasserstoffgases, unterphosphorigsaures, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz genommen wer-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 492.

den; die Zersetzung geht hier bei Gegenwart einer grösseren Menge Wassers sehr leicht vor sich, und bei der Destillation geht reine Bromwasserstoffsäure über. Da die verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzend auf Bromwasserstoff einwirkt, so kann man die wässerige Lösung derselben auch durch Destillation von 4 Thln. Bromkalium mit 48 Thln. Wasser und 3 Thln. Schwefelsäurehydrat erhalten.

Sehr einfach ist der wässerige Bromwasserstoff durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff mit Brom darzustellen; man löst Brom in Wasser und leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, es scheidet sich Schwefel ab; in der so erhaltenen verdünnten Bromwasserstoffsäure löst man neue Mengen Brom, leitet nochmals Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein, und wiederholt diese Operationen bis die Lösung concentrirt genug ist. Man entfernt dann den abgeschiedenen Schwefel durch Filtriren und den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen; die Flüssigkeit enthält aber ausserdem immer eine geringe Menge Schwefelsäure, und muss daher, um die flüssige Bromwasserstoffsäure rein zu erhalten, destillirt werden (Rammelsberg).

Einfach wird die Säure durch Zersetzung von Brombarium mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Filtriren erhalten.

Die wässerige Bromwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit von stark saurem Geschmack; in concentrirtem Zustande raucht sie an der Luft; sie fängt schon unter 100° C. an zu sieden, dabei entweicht aber Bromwasserstoffgas und der Siedepunkt steigt allmälig auf 126° C.; die Säure hat dann ein specif. Gewicht von 1,486, sie entspricht der Zusammensetzung von $HBr + 10HO$, und destillirt bei der genannten Temperatur unverändert über. Hat man eine wässerige Säure, so fängt sie erst über 100° C. an zu sieden, es geht aber nur Wasser fort, so dass zuletzt wieder die bei 126° C. siedende Säure $HBr + 10 HO$ erhalten wird. Der Dampf dieses constanten Säurehydrats hat ein specif. Gewicht von 0,975, wonach 1 Vol. Bromwasserstoffgas mit 5 Vol. Wasserdampf zu 6 Vol. wässerigen Bromwasserstoff vereinigt sind. Die Säure löst Brom leichter als reines Wasser. Die wasserhaltende Bromwasserstoffsäure wird durch Chlor, Salpetersäure und Bromsäure in ähnlicher Weise zersetzt wie das Bromwasserstoffgas; bei der Elektrolyse soll sie unter Bildung von Bromsäure zerfallen in gleicher Weise wie wässeriges Brom (Riche). Die wässerige Säure löst Eisen, Zink und Zinn leicht unter Wasserstoffentwickelung; sie entwickelt mit den Hyperoxyden von Mangan, Blei u. s. w. erwärmt Bromgas; sie fällt aus den Salzen von Quecksilber- oder Kupferoxydul und Silberoxyd Quecksilber- oder Kupferbromür und Silberbromid; mit Salpetersäure gemischt, löst sie Gold und Platin. *Fe.*

Bromzink, natürliches, soll, wie J. D. Dana [1]) angiebt (ebenso Jodzink), mit kadmiumhaltiger Blende nach Mentzel, in Schlesien vorkommen. *K.*

Bronchin (von βρόγχος, Kehle, Luftröhre). Vest [2]) nimmt ohne genügende Nachweisung an, dass in verschiedenen Gebirgsquellen ein eigenthümlicher Stoff enthalten sei, verbunden mit Kieselerde und Natron, dessen Genuss die Ursache der Kropfbildung sei.

---

[1]) Syst. of min. T. IV, edit. p. 97.
[2]) Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. XLII, S. 418 und Bd. XLIII, S. 297.

Brongniardit nannte Damour[1]) ein von ihm analysirtes Mineral aus Mexiko, welches derb vorkommt, selten krystallisirt wie er an einem aus Bolivia stammenden fand[2]); stahlgrau, metallisch-glänzend undurchsichtig, Strichpulver graulich schwarz; Härte = 3,5, specif. Gewicht = 5,95. Auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, decrepetirt es, schmilzt schnell noch unter Rothgluthhitze, und entwickelt schwefligen Geruch und weisse Dämpfe. Weiter behandelt hinterlässt es ein Silberkorn, umgeben von gelbem Beschlag von Bleioxyd. Die Analysen ergaben die Formel $2RS.SbS_3$, nahezu mit 1 Aeq. Silber gegen 1 Aeq. Blei. *K.*

Brongniartin, Glauberit, hemiprismatisches Brithynsalz, krystallisirt klinorhombisch, meist dick-tafelartige Krystalle bildend, woran die Basisflächen, gegen die Hauptaxe unter 68° 16′ geneigt, das Prisma $\infty P = 83^0 20'$ und die Hemipyramide $P = 116^0 20'$ vorkommen, zum Theil mit anderen Flächen, bisweilen herrscht auch das Prisma oder die Hemipyramide vor. Die Krystalle sind eingewachsen oder verwachsen, zu dünnschaligen Aggregaten und knolligen Massen. Spaltbar vollkommen nach den Basisflächen. Farblos, grau, gelb, roth, glas- bis wachsartig glänzend, halbdurchsichtig bis durchscheinend, Härte = 2,5 bis 3,0; specif. Gew. = 2,7 bis 2,8; Geschmack salzig-bitter. Nach den Analysen Brongniart's[3]) des Glauberit von Villarubia in Spanien, Dufrénoy's[4]) des von Vic in Frankreich, v. Kobell's[5]) des von Berchtesgaden, Ulex's[6]) des aus Chili, C. v. Hauer's[7]) des von Ischl in Oesterreich, und Hayes'[8]) des von Tarapaca in Peru entspricht die Zusammensetzung dieses Salzes der Formel $NaO.SO_3 + CaO.SO_3$. Es ist nur theilweise im Wasser auflöslich, den schwefelsauren Kalk zurücklassend, zerknistert vor dem Löthrohr heftig, schmilzt leicht zu klarem Glase, und wird auf Kohle in der Reductionsflamme hepatisch; auf Platindraht geschmolzen, färbt es die Löthrohrflamme röthlichgelb. *K.*

Brongniartit s. Brogniardit.

Bronze. Die mit diesem Namen bezeichneten Kupferlegirungen sind von sehr verschiedener Zusammensetzung. Früher verstand man darunter die im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn zusammengesetzten Legirungen, im Gegensatz zu Messing, welches aus Kupfer und Zink hergestellt wird. In den meisten Fällen betrug in der Bronze das Kupfer zwischen 90 und 80 Proc., in dem Messing zwischen 75 und 65 Proc., wenn man die seltener oder nur für bestimmte Zwecke benutzten Legirungen ausschliesst. In neuerer Zeit jedoch hat man wegen der Billigkeit des Zinkes und dem hohen Preise des Zinns stets gestrebt ersteres in grösserem Maasse zu verwenden und ist endlich in den Pariser Bronzefabriken, welche die Masse der Luxusbronzearbeiten zum Theil vergoldet zum Theil bronzirt liefern, dahin gelangt, nur Gussmessing mit etwas mehr Bleigehalt und etwa 2 Proc. beigemengtem

---

[1]) Annal. des min. T. XVI, p. 227. — [2]) Annal. des min. T. VI, p. 146. — [3]) Journ. de min. T. XXIII, p. 5; Journ. de phys. 1808, p. 235. — [4]) Traité de minéral. T. II, p. 168. — [5]) München. Akad. Ber. 1846, Nro. 4. — [6]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1849, S. 776. — [7]) Wien. Akad. Ber. Bd. XI, S. 283. — [8]) Rammelsberg Handwörterb. Suppl. V, S. 114.

Zinn zu den »echten« Bronzearbeiten zu benutzen (imitirte Bronze, s. S. 505). Aber auch für die grösseren Statuen ist der übliche Zinngehalt häufig zum Theil durch Zink ersetzt worden, wahrscheinlich nur deshalb nicht noch mehr, weil die Farbe des metallischen Messings zu wenig ansprechend und die Anlauffarben zu grün und rauh erscheinen, denn es mangelt dem Messingguss mit $^1/_{50}$ Zinngehalt weder die Fähigkeit die Form gut auszufüllen, noch sich ciseliren und feilen zu lassen, was man allerdings für Statuenguss als wesentlich beansprucht. Die Alten benutzten die Bronze besonders zu Waffen, wo ein Bleigehalt fast stets gefunden wird, der wahrscheinlich zur Verminderung der Sprödigkeit dienen sollte, zu Statuen und Verzierungsguss, welcher bisweilen viel Blei enthält, und zu Münzen und Medaillen. Die Kupfer-Zinnlegirung eignet sich zu letzerem Zweck besonders, weil sie durch rasches Abkühlen in kaltem Wasser dehnbar wird und geprägt werden kann, nach erlittenem Stoss oder Hämmern aber sehr hart ist und der Abnutzung gut widersteht. In neuerer Zeit werden die sogenannten Bronze-Medaillen sehr häufig aus gutem weichen Kupfer ohne allen Zusatz geprägt. Um Rosetten-Kupfer in glatte dichte Zainen zu giessen, die sich gut strecken und verprägen lassen, ist das Einrühren von $^1/_2$ Proc. Zink in das heissschmelzende Kupfer sehr zu empfehlen, die französische Kupferscheidemünze enthält Kupfer 95 Proc., Zinn 4 Proc., Zink 1 Proc., was des grösseren Widerstandes halber gegen Abnutzung geschehen zu sein scheint, auch das Giessen der Zainen erleichtert, aber die Prägung sehr erschwert und viel Stempel kostet.

Ueber die Fähigkeit die Wärme zu leiten und über die Härte der verschieden zusammengesetzten Bronzen hat Calvert [1]) ausführliche vergleichende Tabellen veröffentlicht. Ueber die Bronzefarben, feingeschlagene, zerriebene und durch Oxydation gefärbte Legirung s. S. 505 und in der Tabelle S. 502.

Nach Göbel [2]) enthalten sämmtliche von den Griechen herstammende Münzen nur Kupfer und Zinn, bisweilen auch Blei, aber nie Zink; in römischen Münzen dagegen kommt das Zink nicht selten vor, fehlt jedoch auch oft. Nach Philipps [3]) umfassenden Untersuchungen findet sich das Zink erst in solchen Münzen, welche aus der Zeit kurz vor Beginn der christlichen Zeitrechnung herrühren, und bleibt ein dauernder Bestandtheil derselben bis zur Zeit der 30 Tyrannen, von wo ab es wieder daraus verschwindet. Man findet später nicht selten Silbergehalt, wahrscheinlich zugesetzt, um den reellen Werth derselben zu erhöhen. Das Geschützmetall und das Glockengut sind eigentliche Bronzelegirungen (s. jene Art. erste Aufl. Bd. III, S. 457 und 628). Die Zusammensetzung guter Bronze zu Schiffsnägeln, s. u. Perçy [4]), verlangt einen Gehalt an Zinn, weil sie sonst zu rasch verzehrt werden. Die Gong-Gongs oder Tam-Tams, die Ting-nings der Chinesen, die Becken und Cymbeln der Janitscharenmusiken sind aus zinnreicher Kupferlegirung nach raschem Abkühlen des Gusses dünngetriebene, wie man behauptet, zuletzt durch langsames Abkühlen gehärtete, mit Fellen überspannte halbkugelförmige oder flache, tellerähnliche, helle Töne beim Anschlagen gebende Musikinstrumente.

[1]) Philos. Mag. Febr. 1859, p. 114; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 125 u. 129. — [2]) Ueber d. Einfluss d. Chem. a. d. Ermittelung d. Völker. Erlangen, 1842. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 218. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 637.

Gegenstand	Autoren	Spec. Gew.	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Eisen	
1. Alt-Attische Münze [1]	A. Mitscherl.	—	88,46	10,04	—	1,05	—	—
2. Atheniens. a. röm. Zeit	Mits u. Schmid	—	76,41	7,05	—	16,54	—	—
3. Atheniensische Münze	R. Wagener	—	83,62	10,85	—	5,53	—	—
4. Münze eines maced. Königs	O. Monse	—	87,95	11,44	—	—	—	—
5. Münze Alexander's d. Gr.	E. Schmid	—	95,96	3,28	—	0,76	—	Gold-Spur
6. Münze Alexander's d. Gr.	R. Wagener	—	86,76	10,24	—	2,31	—	"
7. Attische Münze . .	Marchand	—	87,89	11,58	—	—	0,27	—
8. » » . . .	"	—	88,81	9,61	—	—	1,18	—
9. Des Titus Claudius . [2]	Girardin	—	81,4	—	18,6	—	—	—
10. Aug. Domit. Cons. .	"	—	88,8	10,3	—	0,9	—	—
11. Nerva Trajan . . .	"	—	85,1	11,5	—	3,4	—	—
12. Marc. Anton. . . .	"	—	84,9	10,5	—	4,6	—	—
13. Marc. Aur. Commod.	"	—	89,5	9,6	—	0,9	—	—
14. Alex. Sever.	"	—	89,0	10,2	—	0,8	—	—
15. Phil. August. . . .	"	—	88,8	8,0	—	3,2	—	—
16. Röm. As. v. Chr. 500 [3]	Philipps	8,59	69,69	7,16	—	21,82	0,47	—
17. Semis . . » 500	"	8,64	62,04	7,66	—	29,32	0,18	—
18. Quadrans » 500	"	8,58	72,22	7,17	—	19,56	0,40	—
19. Hiero . . » 478	"	8,72	94,15	5,49	—	—	0,32	—
20. Alex. d. Gr. » 335	"	8,69	86,77	12,99	—	—	—	—
21. Philipp III. v. Maced. . » 323	"	8,71	90,27	9,43	—	—	—	—
22. Philipp V. » 200	"	8,59	85,15	11,12	—	2,85	0,42	—
23. Atheniensische ?	"	8,61	88,34	9,95	—	0,63	0,26	—
24. Ptolomäus IX » 70	"	8,81	84,25	15,64	—	—	Spur	—
25. Pompejus . » 53	"	8,70	74,17	8,47	—	16,15	0,28	—
26. Attilier . . » 45	"	9,02	68,69	4,86	—	25,43	0,11	—
27. Julius und August . . » 42	"	8,64	79,13	8,00	—	12,80	Spur	—
28. August. und Agripp. . . » 30	"	8,65	78,45	12,96	—	8,62	Spur	—
29. Cassier . . » 20	"	8,52	82,26	—	17,31	—	0,35	—
30. Nero . . . n. Chr. 60	"	8,59	81,07	1,05	17,81	—	—	—
31. Titus . . » 79	"	8,50	83,04	—	15,84	—	0,50	-
32. Hadrian . » 120	"	8,30	85,67	1,14	10,83	1,73	0,74	—
33. Faustina d. Jüngere . » 165	"	3,83	79,15	4,97	6,27	9,18	0,23	—
34. St. Samosata » 212	"	8,53	70,91	6,75	—	21,96	Spur	Silber
35. Victorin. sen. » 260	"	8,77	95,37	0,99	—	Spur	"	1,60
36. » » » 260	"	8,73	97,13	0,10	—	"	1,01	1,76
37. Tetrius sen. » 267	"	—	98,50	0,37	—	"	0,46	0,76
38. » » » 268	"	—	98,00	0,50	—	—	0,05	1,15
39. Claud. Goth. » 268	"	8,81	81,60	7,41	—	8,11	—	1,86
40. » » » 268	"	8,71	84,70	3,01	Spur	2,67	0,31	7,93
41. Tacitus . » 275	"	8,72	86,08	3,63	—	4,87	—	4,40
42. » » 275	"	8,70	91,46	—	—	—	2,31	5,92
43. Probus . . » 275	"	8,72	90,68	2,00	1,39	2,33	0,61	2,24
44. » » 275	"	8,74	94,65	0,45	—	0,44	0,80	3,22

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 374; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1034.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 92; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 725.
[3]) Annal. d. Chem. Bd. LXXXI, S. 206; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, Tab. zu S. 684.

Gegenstand	Autoren	Spec. Gew.	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Eisen	
45. Celtische Waffe . . [1]	Fresenius	—	92,00	6,70	—	0,69	0,29	Nickel 0,31
46. „ Gefässe .	Clarke	—	88,00	12,00	—	—	—	—
47. Sarg vom Altai . .	„	—	80,27	19,66	—	—	—	—
48. „	Göbel	—	73,00	26,74	—	—	—	—
49. Dolch Aegypt. . .	Vauquelin	—	85,00	14,00	—	—	1,00	—
50. Gall. röm. Beil . .	Girardin	—	77,77	19,61	1,44	1,18	—	—
51. Beil	„	—	74,9	25,10	—	—	—	—
52. Celtische Waffen .	Pearson	—	—	10-14	—	—	—	—
53. Kl. Statue gefunden im Oldenburgschen [2]	Erdmann	—	92,58	6,33	—	—	0,99	—
54. „	„	—	85,41	12,13	—	1,09	0,61	—
55. Waffe	„	—	91,90	6,84	—	—	0,44	—
56. „	„	—	90,56	8,23	—	—	0,28	—
57. Gallisches Beil . . [3]	Girardin	—	85,90	14,10	—	—	—	—
58. Etruskisches Gefäss	„	—	85,00	14,20	0,80	—	0,80	—
59. Spiegel	„	—	78,50	21,50	—	—	—	—
60. Schnalle	„	—	37,20	18,80	—	44,00	Spur	—
61. Ring	„	—	45,10	14,00	—	40,90	—	Antimon Spur
62. Gürtelschnalle . . .	„	—	69,30	20,80	—	9,90	—	—
63. Schnalle	„	—	72,00	—	—	28,00	—	—
64. Glocken a. d. 12. Jahrh.	„	—	76,10	22,30	1,60	Spur	1,60	—
65. „ „	„	—	71,00	26,00	1,80	—	1,20	—
66. Klammer aus dem 14. Jahrh.	„	—	71,90	6,10	—	27,90	—	—
67. Celtische Waffe . .	Donovan	—	85,23	13,11	—	1,14	—	Kohle Schwefel
68. Trinkhorn	„	—	79,34	10,87	—	9,11	—	—
69. Bronze-Ring . . .	Salvetat	—	75,55	23,52	—	0,47	—	—
70. „ „	„	—	79,93	15,53	—	3,50	—	—
71. Ludwig XIV. Statue [4]	d'Arcet	—	91,45	1,70	5,53	1,37	—	—
72. Henry IV. „	„	—	89,62	5,70	4,20	0,48	—	—
73. Ludwig XV. „ [5]	„	8,482	82,45	4,10	10,30	3,15	—	—
74. Minervastatue in Paris	—	—	83,00	2,00	14,00	1,00	—	—
75. Napoleonstatue . .	—	—	75,00	3,00	20,00	2,00	—	—
76. Bronze f. Vergoldungen	d'Arcet	—	82,00	2,50	18,00	0,25	—	—
77. „ „ [6]	—	—	64,50	0,25	32,50	2,76	—	—
78. „ „	—	—	82,00	3,00	18,00	1,50	—	—
79. „ „	—	—	78,00	2,00	18,00	2,00	—	—
80. Vendômesäule . . .	—	—	89,16	10,24	0,49	0,10	—	—
81. Lessingstatue in Braunschweig . . . [7]	Otto	—	84,20	3,55	11,50	0,75	—	—
82. Englischer Guss . . [8]	Faisst	—	86,38	—	13,61	—	Spur	—
83. Uhrenräder	„	—	60,66	1,35	36,88	—	0,74	—
84. „	„	—	66,06	1,43	31,46	—	0,88	—
85. Schiffsnägel, schlecht [9]	Perçy	—	52,73	—	41,18	4,72	—	—
86. „ gut . .	—	—	62,62	2,64	24,64	8,69	—	—
87. Axenlager engl. Locom.	E. Schmidt	—	73,60	9,50	9,00	7,0	0,42	—
88. „ belgisch. „	„	—	89,00	2,50	7,80	—	0,80	—
89. „ Seraing. „	„	—	86,00	14,00	—	—	—	—
90. Stopfbüchse, belgisch.	„	—	90,20	3,50	6,40	—	—	—

[1]) Aus Otto Lehrb. d. anorg. Chem. 3. Aufl. Bd. II. Abth. 3. S. 258. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 231; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 621. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 91; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 725. — [4]) Diese Statue wurde 1699 von Keller gegossen; Gewicht = 53263 franz. Pfunde; obige Angabe ist das Mittel aus drei Analysen. — [5]) Diese Statue von Gorr gegossen; Mittel aus zwei Analysen. — [6]) Otto's Lehrb. d. anorg. Chem. 3. Aufl. Bd. II. Abth. 3. S. 255. — [7]) Die allerhäufigste Composition. — [8]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 726. — [9]) A. a. O. 1850. S. 637.

Gegenstand	Autoren	Spec. Gew.	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Eisen	
91. Locomotiv-Kolben, Seraing	E. Schmidt	—	89,00	2,40	9,00	—	—	—
92. Regulat., belg. Locom.	„	—	86,80	12,40	—	—	—	—
93. Stephenson's Zapfenlager	„	—	79,00	8,0	5,80	8,00	—	—
94. Fenton's Zapfenlager	„	—	5,50	14,5	80,00	—	—	—
95. Deurance's „	„	—	22,22	33,33	—	—	—	Antimon 44,44
96. Lager mit Reibung	„	—	80,00	16,00	—	—	—	2,00
97. „ „ Stoss	„	—	74,00	3,70	22,22	—	—	—
98. „ in der Hitze	„	—	85,00	2,50	5,00	1,25	—	—
99. Kl. Maschinenräder	Köchlin	—	90,00	10,00	—	—	—	—
100. Stempel f. Goldarb.	„	—	83,33	16,66	—	—	—	—
101. Weisse Tischklingeln	„	—	17,00	80,00	—	—	—	Wismuth 0,5
102. Tam-Tams	Klaproth	—	78,00	22,00	—	—	—	—
103. Oreïde [1])	Bruns	8,79	68,21	0,48	13,52	—	0,24	—
104. Metallspiegel [2])	Otto	—	65,15	32,78	—	—	—	—
105. Bronze-Farben blassgelb [3])	König	—	82,33	—	16,69	—	—	—
106. „ hochgelb	„	—	84,50	—	15,30	—	0,16	—
107. „ rothgelb	„	—	90,00	—	9,60	—	0,07	—
108. „ orange	„	—	98,93	—	0,73	—	0,20	—
109. „ kupferroth	„	—	99,90	—	—	—	0,08	—
110. „ violett	„	—	98,22	Spur	0,50	—	Spur	—
111. „ grün	„	—	84,32	„	15,02	—	0,30	—
112. „ weiss	„	—	—	96,46	2,39	—	0,03	—
113. „ französische Münzen	„	—	95	4	1	—	0,56	—

Die Legirungen, deren Gehalt zwischen 85,5 Kupfer, 11,5 Zink und 4 Zinn oder 66 Kupfer, 32 Zink und 2 Zinn liegt, sind sämmtlich zu Statuenguss brauchbar. Die letztere Zusammensetzung liefert so gelben Guss, dass er nur zu Gegenständen welche vergoldet oder künstlich bronzirt werden, brauchbar ist, aber es ist zugleich die billigste Mischung, während die zuerst angegebene Legirung sehr schön hochrothen Guss liefert, der zwar langsam aber auch von selbst an der Luft sehr schön anläuft, sich mit einer schönfarbigen Patina (s. Bd. VI, S. 100) überzieht.

Der Guss der Bronze, namentlich in grösseren Stücken, ist schwierig; man kann nicht wohl Sandformen dazu benutzen, sondern pflegt dieselben aus mit Schewe gemengtem Thon zu bilden und dieselben vor dem Guss stark zu erhitzen, da die Bronze in groben Sand zu tief eindringt oder gar durchläuft, in feinem Sand die Gasentweichung nicht stattfinden kann. Es haftet stets auf der Oberfläche so viel von der Form und der Guss ist so rauh, dass eine vollständige Ueberarbeitung mit Meissel und Feile nöthig ist, worin zumeist der hohe Preis alles Bronzegusses gesucht werden muss. Kleinere oft abzugiessende Gegenstände giesst man in sorgfältig bearbeitete Formen von Gusseisen, wohl auch von Messing. Sie müssen etwas vorgewärmt und mit Wasser ausgestrichen oder viel besser mit Kienruss, den man mit Terpentinöl

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXXVI, S. 232. — [2]) Annal. d. Chem. Bd. CII, S. 66. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXXIII, S. 347.

dünn anrührt, ausgepinselt werden. Auch hat man Ausreiben mit Stärkmehl [1]) empfohlen um das Anhaften zu vermeiden.

Ueber die Temperatur, bis zu der man die Legirung vor dem Ausgiessen erhitzen soll, ist viel gestritten, im Ganzen mögen folgende Grundsätze festzuhalten und bei Anfertigung der Legirung selbst so zu verfahren sein, dass man das Kupfer, wenn alte Legirung mit einzuschmelzen ist, mit dieser gemengt schmilzt, dann das vorgewärmte Zinn und Zink in nicht zu dicken, aber doch auch nicht kleinen Stücken in die heissgeschmolzene Masse einführt und untertaucht, jedoch nur nach und nach die einzelnen Stücke zusetzt, damit die Abkühlung nicht so gross wird, dass ein Steifwerden der Masse stattfinden kann.

Weit besser ist es, dem geschmolzenen Kupfer eine vorher bereitete zinnreiche Legirung statt des reinen Zinnes zuzusetzen. Jedenfalls muss die Masse sorgfältig gerührt werden, und bei reiner Zinnlegirung ist eine Decke von Sand empfehlenswerther als eine Decke von Kohle. Bei Zinklegirung sind feine Anthracitkohlen die beste Decke. Das Geschützmetall (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 457) muss so heiss als möglich gegossen werden; es liegt darin eine Begünstigung der Ausscheidung der zinnreichen, fast weissen, sehr harten Legirung in einem weichen rothen Netz von kupferreichem Metall. Grosse Statuen bedürfen ebenfalls eines hitzigen Gusses, damit die Masse den weiten Weg bis zu allen Theilen der Form zurücklegen kann und noch heiss genug anlangt, um nicht allein das gebildete Oxyd leicht obenauf schwimmen, sondern auch den sich einige Zeit lang entwickelnden Gasblasen leichten Durchgang zu lassen, dann aber noch im Stande zu sein, in alle Winkel und Linien der Form einzudringen. Durch viele Luftpfeifen und genügende Höhe des Angusses muss dieser Process begünstigt werden. Bei dem Giessen kleinerer Gegenstände ist ein sehr hitziger Guss zu vermeiden, sie fallen dadurch leicht unganz durch zu lange anhaltende Entwickelung von Blasen. Vor allem ist aber bei Gegenständen, die gestreckt und gehämmert werden sollen, ein hitziger Guss zu vermeiden, sie werden dadurch zu ungleichförmig, grobkrystallinisch und daher spröde, wobei jedoch stets zu bedenken, dass zu kalter, zu langsamer Guss oder gar ein Unterbrechen des Metallstromes unfehlbar mangelhafte Stücke liefern muss. Beim Giessen von Lagern namentlich ist schnelle, aber an allen Stellen gleichmässige Abkühlung zu befördern, sie bleiben dadurch feinkörniger und es findet seltener die Ausscheidung sehr harter Krystallkörner in der Masse statt, die sonst bei grossen Lagern nicht selten vorkommen und sehr nachtheilig werden, weil sie so hart sind, dass die Drehstühle daran abspringen und, wenn sie bei der Abnutzung hervortreten, in alle eisernen Zapfen tiefe Rinnen schneiden, wobei starke Erhitzung eintritt.

Dass der Gehalt der Legirung nicht ganz gleichmässig oben und unten, innen und aussen sein kann, ist selbstverständlich, da dies bei keiner genau gekannten Legirung [2]) der Fall ist. Hambly [3]) hat darüber neuerdings Versuche angestellt, welche die Voraussetzung vollkommen bestätigen. Hat man daher alte Bronze in neuem Guss zu verwenden, so thut man am besten, dieselbe einzuschmelzen, gut durchzurühren und Probe zu schöpfen, in derselben aber, während man die

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 316. — [2]) Bd. I, S. 53, 2. Aufl.
[3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 206; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 779.

Masse im Flammofen oder Tiegel hitzig erhält, quantitativ das Kupfer zu bestimmen, um nach dem Ergebniss durch den geeigneten Metallzusatz die erforderliche Legirung herstellen zu können, wobei man nicht übersehen darf, für Zinn und Zink den je nach dem Schmelzverfahren minderen oder grösseren Abbrand zuzuschlagen.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Bronze ist complicirt, sobald es sich um quantitativen Nachweis aller Bestandtheile handelt, da alsdann meistens Zinn, Kieselerde, bisweilen Silber, meist Blei, Eisen, Kupfer und Zink zu bestimmen sind. In der Technik genügt es häufig nur den Zinn- und Kupfergehalt nachzuweisen. Man löst alsdann die möglichst zerkleinerte Legirung in Salpetersäure, dampft den grössten Theil des Ueberschusses derselben ab, verdünnt mit Wasser, sammelt auf einem Filter die Zinnsäure und wäscht dieselbe aus. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, sollte sich dabei Eisenoxyd abscheiden, so muss dieses abfiltrirt werden, in der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer durch eine titrirte Cyankaliumlösung, indem man so lange von letzterer zusetzt, bis die Flüssigkeit ebenfalls farblos wird. Nach Mathieu, Plessy und Moreau [1]) soll man auch den Kupfergehalt allein genau bestimmen können, wenn man etwa 1 Grm. der Legirung mit 8 Grm. Salzsäure übergiesst, 1,2 Grm. chlorsaures Kali hinzufügt, die Einwirkung in der Kälte beginnen lässt und zuletzt durch gelindes nicht bis zum Kochen gesteigertes Erwärmen befördert. Sobald vollständige Lösung erfolgt, fügt man 2 C.C. Wasser und ebensoviel Schwefelsäure zu und kocht bis zur Zersetzung alles überschüssigen chlorsauren Kalis und der Verflüchtigung alles Chlors etwa 5 Minuten, dann fügt man 6 Grm. Salmiak und etwa 20 C.C. Wasser hinzu und tröpfelt Ammoniak in die Flüssigkeit, bis sich ein bleibender Niederschlag zu bilden anfängt, den man durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in Lösung bringt. In die im Kochen erhaltene Lösung wirft man ein blankes, dünnes, spiralförmig aufgerolltes, gewogenes Kupferblech von etwa dem $3^1/_2$fachen Gewicht der Probe. In weniger als einer Minute Zeit, ist das vorhandene Kupferoxyd dadurch reducirt und die Flüssigkeit völlig entfärbt. Man giesst dieselbe rasch ab, spült den Kolben mit kochendem Wasser aus, füllt ihn dann ganz damit an und kehrt ihn über einem Tiegel um. Der Gewichtsverlust des getrockneten Kupferbleches ist gleich dem Kupfergehalt der Metallprobe.

Hautefeuille [2]) schlägt das Kupfer aus der salpetersauren Lösung durch Blei nieder.

Th. Fleitmann [3]) empfiehlt, die Kupferlösung, wenn sie von Arsen und Antimon frei ist, durch metallisches Zink niederzuschlagen, den Ueberschuss des Zinks durch verdünnte Schwefelsäure kochend zu entfernen, das Kupfer mit heissem Wasser auszuwaschen, wobei auch etwa vorhandenes Eisen entfernt würde und nun das Kupfer in Eisenchloridlösung aufzulösen und das entstandene Eisenoxydul, wovon 2 Aeq. 1 Aeq. Kupfer entsprechen, volumetrisch zu bestimmen.

Auch aus einer ammoniakalischen Kupferlösung kann man durch

---

[1]) Compt. rend. 1859, Nr. 4; Dingl. prakt. Journ. Bd. CLI, S. 390.

[2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 811; Compt. rend. T. XL, p. 137.

[3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 366; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 141.

geraspeltes destillirtes Zink das Kupfer in der Wärme reduciren. Darauf wäscht man es sorgfältig mit heissem Wasser, entfernt den Ueberschuss des Zinks mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt das Kupfer nach einer der oben beschriebenen Methoden. Kerl[1]) und Streng[2]) empfehlen, das Kupfer mit Eisendraht zu fällen und nach sorgfältiger Trocknung zu wägen. Sie lösen die Probe in Königswasser, treiben unter Zusatz von Schwefelsäure die überschüssige Salpetersäure aus und trennen durch Wasser die löslichen Salze von den unlöslichen. Gegenwart von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Blei, Silber hinderte die Bestimmung nicht, aber auch Antimon, Arsen, Wismuth, Zinn sind nicht störend, wenn man die salpetersaure Lösung zur Trockne verdampft, mit nicht zu viel heissem Wasser den Rückstand löst, dann kohlensaures Ammoniak in Stücken zusetzt; im Ueberschuss dieses Fällungsmittels lösen sich Kupfer und Zink. Man übersättigt die Lösung mit Schwefelsäure und fällt das Kupfer durch Eisendraht.

Sind alle Bestandtheile quantitativ zu bestimmen, so behandelt man die zerkleinerte Legirung ebenfalls mit starker Salpetersäure, kocht dann etwa eine Viertelstunde, fügt drei bis vier Mal so viel Wasser hinzu, kocht wieder einige Zeit, um Kieselerde und Zinnoxyd vollständig unlöslich zu machen, filtrirt ab, glüht und wägt das Zinnoxyd. Darauf reducirt man es durch einen Strom von Wasserstoffgas und behandelt den Rückstand mit Salzsäure, welche die Kieselerde ungelöst zurücklässt. Die abfiltrirte salpetersaure Lösung dampft man stark ein, setzt etwas verdünnten Alkohol, dann verdünnte Schwefelsäure zu und filtrirt den Niederschlag von schwefelsaurem Blei ab. Vorhandenes Silber scheidet man durch Zusatz von Salzsäure und heftiges Schütteln. Um die Wägung dieses Niederschlags zu umgehen, kann man vorsichtig eine titrirte Kochsalzlösung zusetzen, was bei der meist sehr geringen Menge des Silbers genügend richtige Resultate liefert. Oder man decantirt die Lösung, nachdem man sie zum Kochen erhitzt, von dem abgesetzten Chlorsilber, wäscht dieses auf gleiche Weise mit siedendem Wasser aus, giesst die vereinigten Flüssigkeiten allmälig unter Umrühren in überschüssiges Ammoniak, filtrirt den entstandenen Eisenoxyd-Niederschlag ab und bestimmt mit titrirter Traubenzuckerlösung den Kupfergehalt; oder man übersättigt mit Salzsäure, fällt mit Eisendraht das Kupfer, löst dieses wieder und bestimmt es in der ammoniakalischen Lösung durch titrirte Cyankaliumlösung; oder man schlägt aus der stark mit Schwefelsäure übersättigten kupfer- und zinkhaltigen Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und das Zink, nachdem die Lösung gekocht worden, durch Zusatz von kohlensaurem Natron im Ueberschuss und in der Siedhitze nieder. Rivot und Bouquet[3]) empfehlen, die alkalische Lösung beider Metalle mit Stücken von Aetzkali zu versetzen und stark und anhaltend zu kochen, wodurch alles Kupferoxyd allein gefällt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch doppelt-kohlensaures Natron in der Siedhitze das Zinkoxyd niederschlagen.

Auch hat man vorgeschlagen, durch kochende kohlensaure Natronlösung Eisen, Zink und Kupfer gemeinschaftlich zu fällen, den getrockneten Niederschlag in einem Wasserstoffstrom zu erhitzen, wobei nur das Kupfer und Eisen reducirt wird. Wirft man das im Gasstrom

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 234 u. Bd. CXXXVI, S. 73. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 364. — [3]) Annal. d. Chem. Bd. LXXX, S. 264.

erkaltete auf einem Schiffchen befindliche Gemenge von Kupfer, Eisen und Zinkoxyd in kochende verdünnte Schwefelsäure, so löst sich bei durch unausgesetztes Kochen abgehaltener Luft das Eisen und das Zinkoxyd, dies kann dann jodometrisch oder auf andere bekannte Weise bestimmt werden, nachdem das Eisen oxydirt und durch Ueberschuss von Ammoniak gefüllt worden ist. Das metallische Kupfer löst man für sich in Salpetersäure, und es sind alle guten Bestimmungsmethoden zulässig.

Deville[1]) verdampft die von dem Zinnoxyd abfiltrirte Lösung zur Trockne, bringt den grössten Theil des Rückstandes der vorher geglühten und gewogenen Oxyde in einem Schiffchen in eine Röhre, worin dieselben bei mässiger Erwärmung durch eine einfache Spirituslampe im Wasserstoffstrom reducirt werden. Den aus Zinkoxyd, metallischem Eisen und Blei bestehenden Rückstand übergiesst er mit destillirter, stark mit Wasser verdünnter Schwefelsäure, die man in einem Kolben stark sieden und, nachdem man denselben verschlossen hat, erkalten liess. Sie löst rasch das Zinkoxyd und das Eisen, den Rückstand wäscht man mit durch Sieden von Luft befreitem Wasser aus. Die Lösung zur Trockne verdampft und bis 400° C. erhitzt, liefert, wenn kein Eisen vorhanden, reines schwefelsaures Zinkoxyd. Um das Eisen davon zu scheiden, glüht man die Oxyde in einer Muffel, behandelt mit concentrirer Salpetersäure bis zur völligen Lösung des Zinks, verdampft zur Trockne, erhitzt auf dem Sandbade bis zur Zersetzung des salpetersauren Eisenoxyds. Durch Behandlung mit salpetersaurem Ammoniak, dem man einige Tropfen Ammoniak zugefügt, löst man das Zink und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd. Kupfer und Blei verwandelt man mit Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt wird, in schwefelsaure Salze, dampft ein, und trocknet den Rückstand bei 400° C., wägt, zieht das Kupfersalz durch Wasser aus und wägt das zurückbleibende schwefelsaure Blei.

Seit man Zink und seine Legirungen auf galvanischem Wege oder durch blosses Anreiben mit alkalischen weinsauren Kupferlösungen mit einem dünnen Ueberzuge dieses Metalls zu bekleiden, dieselben auch mit Gold auf galvanischem Wege zu bedecken versteht, ist es sehr leicht geworden, Legirungen von Zink, die weit leichter schmelzbar, billiger sind und die Formen besser ausfüllen, ganz von dem Ansehen echter Bronze herzustellen. Es sind dies die sogenannten *Imitations de bronce*, welche, wenn eben so sorgfältig bearbeitet wie die echten, äusserlich nicht zu unterscheiden sind. Eine Erleichterung, die noch bei dem Guss von Zink-Zinnlegirungen in Formen erlangt worden ist, besteht darin, dass man bei nicht allzu grossen Stücken nicht über einen Kern zu giessen braucht, sondern die Hohlform z. B. einer Statue ganz voll mit dem Metalle giesst und, sobald dasselbe an den Wandungen erstarrt ist, die Form rasch umkehrt und ausgiesst. Man hat eigene Vorrichtungen ausgedacht zum Aufhängen und Umkehren der Formen, die dabei selbst aus blossem Zink bestehen können. *V.*

Bronzefarben, Metall- oder Staubbronzen. Dieses feine Pulver, welches auch durch Zerreiben des Abfalls von unechtem Blattgold, der Schawine, erhalten wird, liefern heutzutage die Fürther und

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 365; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 294.

Nürnberger Fabriken in fast allen Farben, ohne sich aber auf die Verwendung von Abfall zu beschränken. Die feingeschlagenen Metallblättchen werden zwischen Walzen mit Wasser und Harz feingerieben, und das feinste Pulver von den grösseren Stückchen durch Schlämmen und Sieben getrennt. Durch Erhitzen entstehen die sogenannten Anlauffarben, denen sie ihre prachtvolle Färbung verdanken, auf die Zusammensetzung (s. Bronze Tab. S. 501, Nr. 105 bis 112) kommt es dabei weniger an, denn König[1]) konnte die eine in die andere überführen, oder aus derselben Legirung verschiedene Farben erhalten. Man findet in allen Bronzefarben, namentlich den englischen, Wachs oder Paraffin bis zu $^1/_2$ Proc. Dies scheint zur wesentlichen Erleichterung der Mittheilung einer gleichmässigen Temperatur und dadurch gleichmässigen Farbe erforderlich. Angaben, dass dieselben mit Hülfe von Carmin u. s. w. gefärbt würden, sind irrig.

Eine weisse Bronzefarbe wird, nach König, erhalten aus einer Legirung von 96,46 Zinn mit 2,39 Zink und 0,56 Eisengehalt. Zur Darstellung der eisengrauen Bronze, welche zur Bronzirung von Gypsfiguren dient, empfiehlt er Antimon durch Zink niederzuschlagen.

Englische Kupferbronzefarben enthielten, nach Karmarsch, in einer besseren Sorte 83,0 Kupfer, 8,0 Zinn, 4,5 Silber und 4,5 Oel; in einer geringeren Sorte, 64,8 Kupfer, 8,7 Zinn, 12,9 Zink, 4,3 Silber und 3,0 Oel.

R. Wagner[2]) erinnert mit Recht an das von Köhler[3]) entdeckte schöne krystallinische wolframsaure Wolframoxyd-Natron, dessen Darstellung, nach Wright[4]), vereinfacht worden ist, und wohl statt Musivgold oder Bronzefarbe anwendbar sein mögte, während es den Vorzug grosser Unveränderlichkeit durch Säuren und Alkalien besitzt. Letzterer erhielt die Krystalle auch bisweilen nicht von goldgelbem, sondern von purpurfarbenem Metallglanz, und Laurent stellte das wolframsaure Wolframoxyd-Kali dar in violetten im Sonnenschein Kupferglanz zeigenden Nadeln. *V.*

Bronze, schwarze, auf Messing. In vielen Fällen, z. B. bei optischen Instrumenten, ist es nothwendig, die Innenseite der Röhren mit einem schwarzen, das Licht nicht zurückwerfenden Ueberzuge zu versehen, der sehr fein, tiefschwarz sein und fest haften muss. Das einfachste Verfahren Messing oder Kupfer mit einem solchen Ueberzuge zu versehen, besteht darin, den Gegenstand mit einer eisernen Zange zu fassen, an einem Eisendraht ein Röllchen aus Fliesspapier zu befestigen, dieses in rauchende rothe Salpetersäure zu tauchen und die zu schwärzende Stelle damit zu überfahren, dann rasch über ein paar Kohlen oder einer Spirituslampe zu erwärmen, bis der Anstrich ganz schwarz erscheint. Man pinselt das lose Pulver ab, wischt mit einem mit etwas Wachs bestrichenen Fliesspapier den noch warmen Gegenstand ab und reibt mit wollenem Tuche kräftig nach. Andere empfehlen, vorher in der Salpetersäure Silber, Kupfer, Wismuth, selbst Gold aufzulösen. Man erhält dann meist einen nicht genügend festen, wenn auch schön schwarzen Ueberzug. *V.*

Bronziren heisst der Oberfläche eines Gegenstandes ein Ansehen ertheilen, welches ihn solchem Bronzeguss ähnlich erscheinen

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 347. — [2]) Jahresber. d. Chem. Technologie Bd. III, S. 71. — [3]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. II, S. 350. — [4]) Annal. d. Chem. v. Liebig u. Wöhler Bd. LXXIX, S. 221.

lässt, der durch den Einfluss der Luft und der Feuchtigkeit oberflächlich oxydirt worden ist, eine schöne Patina (Bd. VI, S. 101) erlangt, sich mit *Aerugo nobilis* (Bd. I, S. 191) überzogen hat. Dies geschieht bisweilen, indem man die zu bronzirenden Gegenstände durch Anstreichen und Anreiben von Bronzepulver färbt. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man überstreicht die Oberfläche dünn und gleichmässig mit gut trocknendem Leinölfirniss, wenn dieser fast trocken geworden bestäubt man mit Bronzefarbe und reibt diese zuerst mit einem Pinsel, dann mit Baumwolle fest. Weniger schön fällt die Arbeit aus, wenn man dem Firniss selbst die Bronzefarben einverleibt, ehe man damit bestreicht. Statt Leinölfirniss kann man auch dünne, mit wasserhaltigem Weingeist bereitete Hausenblasenlösung oder wässerige Gummilösung anwenden, auch nach dem Einreiben der Bronzefarben noch mit einem recht hellen farblosen Sandarak-, Mastix- oder Dammar-Firniss überziehen.

Häufig bestreicht man Gegenstände mit grüner und brauner Oelfarbe und reibt die hervorragenden Stellen mit etwas Bronzefarbe an, um dieselben bronzeähnlich erscheinen zu lassen, was man »Aufblicken« nennt. Die Wahl der passenden Farbe gestattet ziemliche Aehnlichkeit zu erreichen. Namentlich liefert Asphalt in Terpentin gelöst ein dunkles Braun, das man auf eine grüne Unterlage streichen kann oder zum Ueberziehen von Eisen benutzt, nachher noch Stellenweise, wenn es angetrocknet ist, mit grünlich, braun oder schwarz gefärbten Pulvern bestäuben und abreiben kann; zuletzt blickt man die vorragenden Theile mit Bronzefarben auf.

Gypsfiguren werden am täuschendsten bronzirt, wenn man in kochendem Wasser gelöste Leinölseife, um die grüne Farbe zu bekommen mit Kupfervitriollösung, um die braune darzustellen mit Eisenvitriollösung solange versetzt als der Niederschlag sich vermehrt, dann die Flüssigkeit weggiesst, mit noch etwas Vitriollösung und Wasser den Niederschlag aufkocht, mit kochendem Wasser aussüsst, auspresst und trocknet. Man nimmt von der grünen und braunen Farbe je nach der Farbennuance, die man erzielen will, zusammen $2^1/_2$ Theil und lässt in einem irdenen Gefässe, in welchem sich 3 Thle. guter heller Leinölfirniss befinden (durch gelindes Kochen von 4 Thln. Leinöl mit 3 Thln. feiner Glätte und Klären in der Wärme erhalten), unter stetem Rühren im Wasserbade zergehen, setzt nun 1 Thl. Wachs zu und bestreicht damit die bis auf dieselbe Temperatur in einem Trockenschrank erhitzten Gypsgüsse. Nach dem Bestreichen bringt man dieselben wieder eine halbe Stunde lang in den Trockenschrank. Sie saugen die Farbe vollständig auf, so dass keine Verunstaltung durch den Ueberzug entsteht, wenn man nicht zu dick an einzelnen Stellen aufträgt. Nach einigen Tagen wird der Geruch nach Leinöl nicht mehr wahrgenommen, man reibt alsdann die Oberfläche mit Baumwolle und blickt die hervorragenden Stellen mit Bronzepulver auf.

Weisses metallisches Ansehen giebt man Gypsfiguren bisweilen durch Anreiben mit einem Amalgam von Wismuth, Zinn und Quecksilber, eisenähnliches mit Graphit oder feinzertheiltem Antimon.

Das Bronziren von Kupfer und kupferreichen Legirungen ist eigentlich ein Ueberziehen derselben mit einer festhaftenden feinen Schicht von dichtem braunen Kupferoxydul. Es findet hauptsächlich bei Medaillen statt, noch dicker und fester haftend bei kupfernen Theekesseln. Es giebt eine Unzahl von Vorschriften zum Bronziren von Medaillen, es

bleibt aber stets eine schwierige Operation, sehr gleichmässige schönfarbige Ueberzüge zu erhalten und eine Gleichheit in der Farbe aller Stücke ist bisher wohl nie gelungen. Das Wichtigste ist die absolute Reinheit der Stücke. Gute Resultate kann man erhalten, wenn man in einem kupfernen Kessel 10 Pfund destillirtes oder Regenwasser zum Kochen erhitzt, 4 Loth krystallisirten Grünspan einträgt, kocht bis derselbe gelöst ist, $2^1/_2$ Loth Salmiak zusetzt, noch eine Viertelstunde kocht, indem man das verdunstete Wasser ersetzt. Die gereinigten Münzen lässt man so lange unter Wasser liegen und stellt sie nun auf in die Maschen eines Siebes, welches man von geeigneter Weite erhält, indem man Kupferdrähte in einem kupfernen Ringe kreuzweis so spannt dass Maschen gebildet werden, in denen die einzelnen Stücke stehen, ohne dass ein Stück das andere berührt. Man fast die Medaillen mit einer hölzernen Zange, nicht mit den Händen oder eisernen Zangen, und stellt sie in die Maschen des Siebes. Das so unter Wasser besetzte Sieb hebt man an einem aufrecht stehenden Drahtbügel heraus und senkt es sofort in die in lebhaftem Kochen erhaltene Lösung, wendet einigemal mit der Holzzange jede Medaille und beobachtet vorsichtig das genügende Anlaufen, taucht dann sofort das Sieb in einen beistehenden Kessel mit siedendem Wasser, dem man ganz wenig Essig zugesetzt hat, dann in kaltes Wasser, fasst jede Medaille mit einer reinen Holzzange, spült sie so nochmals in reinem Wasser und schiebt sie in einen Haufen trockener reiner Sägespäne, die in einem Kessel auf dem Wasserbade stehen. Wenn alle Medaillen so getrocknet, pinselt man die Späne mit einem grossen weichen Pinsel ab, legt die Medaillen auf eine von unten in der Mitte stark erwärmte Kupferplatte, am besten am Rande auf, allmälig jede nach der Mitte vorrückend und zeitweilig wendend. Sowie der gewünschte Farbenton erreicht, legt man die Medaillen auf ein Paar parallele Stäbchen von trockenem Lindenholz, lässt abkühlen und verpackt sie in Seidenpapier.

Manchmal gelingt die Operation noch besser, wenn man dem krystallisirten Grünspan 4 Loth Essig zugesetzt hat und dann etwa noch 4 Pfund Wasser mehr nimmt. Die Flüssigkeit muss, bevor man die Medaillen einsenkt, klar erscheinen oder filtrirt werden.

Dienst in Wien hat angegeben, dass die mit schöner brauner Bronze überzogenen Gefässe folgendermaassen erhalten werden. Man erwärme das Gefäss gleichmässig über Kohlen und bestreiche es dann mit einer Lösung von 1 Quentchen Grünspan und 1 Quent. Salmiak in 5 Pfund Regenwasser, erwärme wieder, jedoch nicht so stark dass wenn der Kessel innen verzinnt ist, das Zinn zu schmelzen beginnen könnte und wiederhole dies sechs- bis zwölfmal. Zuerst wird das Kupfer messingfarben, dann schön gelb; ist dies erreicht und soll es nun braun werden, so darf man die Lösung nicht mehr auf das heisse, sondern nur auf das abgekühlte Gefäss auftragen und dann über Kohlen trocknen was oft zwanzig Mal zu wiederholen ist. Hat man die richtige Farbe erreicht, so legt man es in kaltes Wasser. Man trocknet es langsam, putzt und erwärmt noch einmal über sehr gelindem Kohlenfeuer. Aehnlich, doch mit etwas mehr Unzuverlässigkeit, lässt sich auch Messing so bronziren.

Man erhält bei kupfernen Geräthen die englische Kupferbronze auch durch Eisenoxyd, das mit Wasser angerührt aufgestrichen wird; man erhitzt über freiem Feuer mässig stark, wobei das Kupfer oberflächlich in Kupferoxydul übergeht, das dem Kupfer anschmilzt, wonach

das Eisen durch Abspülen entfernt wird. Man verwendet ähnlich ein Gemenge von 4 Thln. Grünspan mit 4 Colcothar und 1 Hornpulver mit Essig zu einem Teig angemacht.

Medaillen aus Rose'schem Metall soll man, nach Böttger, mit einer Lösung von 1 Thl. Grünspan in 4 Thln. Essig bepinselt trocknen lassen, dann mit einer weichen Bürste, auf die man gepulverten Blutstein (auch wohl etwas Graphit) aufgetragen hat, poliren und mit einem weichen Pinsel abstäuben. Medaillen aus Zinn soll man zuerst mit einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und 1 Thl. Eisenvitriol in 20 Thln. Wasser bestreichen, abtrocknen und dann ebenso behandeln. Durch Ueberziehen mit sogenanntem Goldfirniss schützt man die Medaillen gegen Feuchtigkeit.

Gegossenen Bronzegegenständen, welche als Zierrathen in den Zimmern dienen, pflegt man eine künstliche Patina zu geben, indem man sie mit einer Flüssigkeit bepinselt, welche $1^1/_2$ Loth Salmiak und $1^1/_2$ vierfachsaures oxalsaures Kali in 3 Pfund Essig gelöst enthält und so lange mit einer weichen Bürste oder weichem Leinen reibt bis der Gegenstand trocken geworden. Die Operation wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Farbe erzielt ist. Erwärmen zwischen jedem Bestreichen beschleunigt die Operation und bringt oft sehr schöne Farbe hervor, aber es kann nur schwierig gleichmässig genug geschehen. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man 1 Thl. Mineralgrün, 1 Thl. rosa Umbra, 1 Thl. arabisches Gummi, 1 Thl. Eisenvitriol 4 Thle. Kreuzbeeren oder Avignonbeeren in 80 Thln. Essig aufkocht, die erkaltete Flüssigkeit durchseiht und damit die in verdünnter Salpetersäure abgebeizten Gegenstände bestreicht. Die Farbe fällt selten dunkel genug aus, man erwärmt dann, bis man das Stück nicht mehr in der Hand halten kann, und überstreicht es dann mit Spiritus, in dem man etwas feinstes Lampenschwarz vertheilt hat. Dann überzieht man es wieder schwach angewärmt mit einem Weingeistfirniss, den man mit viel Alkohol verdünnt hat.

Ein anderes Verfahren, was in geschickter Hand sehr schöne grüne Bronze liefert, besteht darin, eine Flüssigkeit anzuwenden, welche erhalten wird durch Lösung von 2 Loth Kupfer in 2 Loth starker Salpetersäure, Verdünnen mit 20 Loth Essig, worin $1^1/_2$ Quent. Salmiak gelöst und dem 3 Quent. Aetzammoniak zugesetzt wurden. Sie muss einige Tage lose bedeckt gestanden haben, dann reibt man dieselbe mit einer kleinen Rolle aus Leinwandstreifen gut auf das abgebeizte Gussstück, trocknet in der Wärme und überzieht mit Leinölfirniss, dem man sein sechsfaches Gewicht Terpentin zugesetzt hat, so dünn als möglich.

Häufig werden auch noch Bronzefarben zur Verzierung der bronzirten Gussgegenstände verwendet, indem man sie mit etwas Leinöl aufreibt. *V.*

Bronzit, blättriger Anthophyllit, hemiprismatischer oder prismatischer Schillerspath, Diallage, Schillerspath, ist, wie mehrfache Analysen gezeigt haben, ein Magnesia-Augit = $3\,MgO \cdot 2\,SiO_3$, worin mehr oder weniger Eisenoxydul (bis über 10 Proc.) enthalten ist, die Talkerde vertretend. Durch eine beginnende chemische Umänderung des Eisenoxyduls und Aufnahme von ein wenig Wasser wird in dem Minerale ein eigenthümlicher metallischer Schiller, verbunden mit einer Anlage zum Faserigen, die auf den Hauptspaltungsflächen sichtbar ist, erzeugt, woher der Name Bronzit stammt,

der bisweilen auch auf andere bronzirende Augitvarietäten übertragen wird. Es bildet undeutliche, in Serpentin oder Basalt eingewachsene Krystalle oder Körner, die zum Theil zu krystallinisch-körnigen Partien verwachsen sind, die Spaltungsflächen führen auf die Gestalten des Augit im Allgemeinen, nur sind bei dem Bronzit die des Prisma $\infty P = 86^0$ bis 87^0 undeutlich, so wie die nach den Längsflächen, während er nach den Querflächen vollkommen spaltbar ist. Die Spaltungsflächen sind oft etwas gekrümmt und gestreift oder faserig, perlmutter- oder seidenartig glänzend, mit metallischem Schiller; der Bruch ist uneben oder splitterig. Nelken-, haar-, tombackbraun, auch grünlich, durchscheinend an den Kanten; Härte = 4,0 bis 6,0; specif. Gewicht = 3,0 bis 3,6. Vor dem Löthrohre sehr schwer zu dunkelbraunem Glase schmelzbar, in Säuren fast unlöslich. Analysen von Bronzit lieferten Klaproth [1]), Köhler [2]), Regnault [3]), v. Kobell [4]), Garrett [5]) Kjerulf [6]), wobei neben den Hauptbestandtheilen Kieselsäure, Talkerde und Eisenoxydul, auch geringe Mengen von Kalk, Thonerde, Manganoxydul und Wasser gefunden wurden. *K.*

Brookit, Jurinit, Arkansit. Formel TiO_2, die orthorhombisch krystallisirende Titansäure, bildet in der Regel tafelartige Krystalle durch Vorherrschen der Längsflächen, zum Theil sehr flächenreiche Combinationen. Legt man den Gestalten der Pyramide P mit den Endkanten = 135° 37′, 101° 3′ und den Seitenkanten 95°22′ zu Grunde, welche in den Combinationen meist sichtbar ist, an dem sogenannten Arkansit von Magnet-Cove in Arkansas vorherrscht und ihn pyramidal erscheinen lässt, so sind das Prisma $\infty P \breve{2} = 99^0 50'$ und die Längsflächen gewöhnlich sichtbar. Der Brookit ist spaltbar parallel den Querflächen. Die Krystalle sind fast immer aufgewachsen, einzeln oder in Gruppen. Gelb, roth, braun, schwarz, metallischer Demantglanz, durchsichtig bis undurchsichtig, Strich gelblichweiss, Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 3,85 bis 4,22; spröde. Bemerkenswerth sind als Fundorte: Oisans im Dauphiné, Tremaddoc in Wales, St. Gotthard, Valorsine, Griesernthal in der Schweiz, Miask am Ural, Magnet-Cove in Arkansas. Die Krystalle des letzteren Fundortes wurden anfänglich für eine eigene Mineralspecies gehalten und diese Arkansit genannt. *K.*

Brossit, eine Varietät des Bitterkalkes, nach dem Fundorte, dem Brossothale in Piemont, benannt, welche sich durch etwas höheren Eisengehalt von anderen Bitterkalken unterscheidet. Brossit von Traversella in Piemont wurde von H. Hirzel [7]) analysirt und enthält 11,13 Proc. kohlensaures Eisenoxydul. Der Endkantenwinkel des Rhomboëder R wurde = 106° 20′ angegeben. Derartige Varietäten finden sich auch an anderen Orten, ohne dass es nothwendig erscheint, sie als Glieder einer vom Bitterkalk getrennten Species zu betrachten. *K.*

Brot. Die Brotbereitung besteht darin, dass man Mehl mit Wasser zu einem gleichförmigen Teige knetet, wobei eine Gährung erregende Substanz incorporirt wird. Sobald die Gährung genügend vor-

---

[1]) Beiträge Bd. V, S. 34. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 101. — [3]) Annal. des min. [3.] T. XIII, p. 147. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 303. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 362. — [6]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 797. — [7]) Zeitschr. f. Pharm. 1850, S. 24.

geschritten, das Innere der Brotmasse von der entwickelten Kohlensäure blasig, einem Schwamme ähnlich aufgetrieben ist, hebt man, noch ehe die Gase Zeit gefunden, die äussere Fläche des Teiges zu durchbrechen und zu entweichen, durch das Backen, das Erhitzen der aufgegangenen Teigmasse in einem heissen Ofen, die Gährung auf. Die im Teig enthaltenen Gase werden durch die Hitze noch mehr ausgedehnt, aber gleichzeitig wird die Rinde gebildet, welche sich ihrem Entweichen widersetzt. Das Brot ist gahr, wenn die Rinde eine Temperatur von mehr als 200° C. angenommen, das Innere aber bis zu 100° C. erhitzt ist. Durch die Hitze sind in der Rinde Stärkegummi und verschiedene brenzliche Producte gebildet worden. Die Krume enthält aufgequollenes sonst unverändertes Stärkmehl und Kleber. Letzterer giebt dem Teig durch seine Zähigkeit das Vermögen blasig aufzugehen und die schwammartige Structur beizuhalten.

Das Wichtigste bei der Brotbereitung ist die einzuleitende Gährung, welche durch Kohlensäure- und Alkoholbildung die Lockerung des Teiges bezweckt. Bei feinerem Gebäck pflegt geistige Gährung nur durch Hefe oder Presshefe (s. Art. Hefe Bd. III, S. 838), welche man mit Wasser und Mehl vermengt, eingeleitet zu werden. Bei dem gewöhnlichen Brot verwendet man als gährungserregende Substanz entweder nur einen aufbewahrten Rest von Teig von einer früheren Operation, den Sauerteig, dieser veranlasst nicht nur die geistige sondern auch gleichzeitig eine saure Gährung, oder man setzt Mehl oder Kartoffeln mit Hefe an, lässt aber den angestellten Hefenteig nur bis zur beginnenden Säurebildung stehen. Der wesentliche Unterschied zwischen Schwarzbrot und Weissbrot besteht in einigen Gegenden darin, dass bei ersterem die Gährung durch alten Teig, sogenannten Sauerteig, eingeleitet wird, der sich in einem Zustande befindet, wo er in überwiegendem Maasse die Milchsäurebildung bewirkt, wobei wahrscheinlich aus dem Kleber eine dunkelbraune Substanz gebildet und Ammoniak entwickelt wird; bei dem Weissbrot darf der Teig nicht lange conservirt sein, die geistige Gährung muss vorwalten, und man unterstützt dieselbe häufig durch Zusatz von Hefe, Zucker, in heissem Wasser angerührter Stärke u. s. w.

Das Schwarzbrot wird an vielen Orten freilich meist aus Roggenmehl bereitet, welches nicht so weiss ist wie Weizenmehl, oder man setzt auch wohl das Kleienmehl von Weizen dem Schwarzbrotteig zu, oder verwendet überhaupt ein geringes schwarzes Mehl. Die dunkle Farbe des Schwarzbrots rührt jedoch nur zum geringsten Theile von der Kleie als solcher, sondern hauptsächlich von der Bildung der erwähnten braunen Substanz bei der Milchsäuregährung her.

Bei der Aufbewahrung des Brotteiges schreitet im Sauerteige die Gährung fort, die geistige Gährung nimmt bald ab, die Essig- und Milchsäurebildung nehmen überhand, gleichzeitig die dunkle Färbung, zuletzt tritt Fäulniss ein. Je länger die Aufbewahrung stattfinden muss, desto schwieriger wird die Conservirung des Sauerteiges im richtigen Zustande der Gährung, daher man auf dem Lande, wo selten gebacken wird, oft übermässig saures, schlecht aufgegangenes, fast dunkelbraunes Brot mit abgebackener Rinde findet. Das Mittel zur Conservirung des Sauerteiges besteht, abgesehen von der Aufbewahrung an einem kühlen Orte, in dem sogenannten Anfrischen d. h. dem Zusammenkneten mit neuen Antheilen von Mehl und etwas Wasser. Der geistigen Gährung bietet hierbei der 2 bis 4 Proc. des Mehles betragende Zuckergehalt

desselben neue Nahrung; ausserdem vermehrt sich durch jedes Anfrischen die Masse des Sauerteiges, und es wird derselbe auf den zuletzt zuzusetzenden und so viel kleineren Rest von Mehl um so kräftiger gleichmässiger und schneller einwirken. Ist in dem Sauerteig die geistige Gährung noch lebhaft, so überträgt sie sich zuerst auf das frisch zuzuknetende Mehl, der Teig geht bald und kräftig auf, und man erhält gutes, nicht übermässig saures lockeres, kein dichtes und nasses Brot. Wo häufiger gebacken wird, hat man ebenfalls die Gewohnheit, den Teig anzufrischen, beibehalten, und man kann sagen, dass man in den städtischen Bäckereien eigentlich gar keinen Sauerteig vorräthig hält, sondern nur immer den Rest des Teiges von dem vorhergehenden Gebäck wieder aufs neue mit Mehl und Wasser zusammenknetet, so dass die Teigbildung zu einer fortgesetzten Operation zusammenfliesst, daher hier das Brot sehr wenig sauer und gut locker ist.

Bei der Weissbrotbäckerei verfährt man so, wie zuletzt beschrieben, setzt aber passend etwas Hefe zu, um die geistige Gährung noch mehr zu fördern, wodurch der sauren Gährung minder Zeit zu ihrer Entwickelung bleibt. Die Pariser Bäcker sollen folgende Zeit- und Mengenverhältnisse einhalten.

Ein Stück Teig vom letzten Ansatz, der aus 8 Pfund Mehl und 4 Pfund Wasser besteht, wird zehn Stunden sich selbst überlassen; er heisst dann frischer Sauerteig (*levain de chef*). Nun wird er mit 8 Pfund Mehl und 4 Pfund Wasser zusammengeknetet: einmal angefrischter Sauerteig (*levain de première*) genannt. Nach acht Stunden setzt man 16 Pfund Mehl mit halb so viel Wasser zu: zweimal angefrischter Sauerteig (*levain de seconde*). Nach drei Stunden macht man, indem 100 Pfund Mehl und 52 Pfund Wasser, worin man $^1/_4$ bis $^1/_3$ Pfund Bierhefe vertheilt hat, zugesetzt werden, den Sauerteig fertig (*levain de tout point*). Die so erhaltenen 200 Pfund Sauerteig vermischt man, nachdem sie zwei Stunden gelegen haben, mit 132 Pfund Mehl, und 68 Pfund Wasser, worin $^1/_2$ Pfund Hefe vertheilt und 2 Pfund Kochsalz aufgelöst worden sind. Aus diesem Teig werden fünf bis sechs Gebäcke gemacht, indem man zu dem ersten die Hälfte des Teiges nimmt, die Bröte von erforderlicher Grösse und Form daraus bildet, auswirkt, dieselben auf geflochtene flache Körbe legt und in der Wärme bei 25°C. gehen lässt, alsdann zum Backen in den Ofen schiebt. Das so erhaltene Brot schmeckt etwas säuerlich und ist dunkel von Farbe.

Die übriggebliebene Hälfte des Teiges wird wieder mit 132 Pfund Mehl, 70 Pfund Wasser, $^1/_2$ Pfund Hefe und dem nöthigen Salz vermischt, die Hälfte der Masse zu Brot geformt, gehen gelassen und gebacken. Dies Brot ist schon weisser als das erste und viel weniger sauer. Man verfährt noch dreimal auf ganz gleiche Weise, indem man jedesmal den gewonnenen Teig halbirt und aufs Neue mit 130 Pfund Mehl, $1^1/_3$ Pfund Hefe und dem nöthigen Wasser und Salz zusammenknetet. Der letzte Satz liefert die feinsten Luxusbrote.

Die Verbesserungen, welche Mège-Mouriès [1]) einzuführen beabsichtigt, beruhen auf folgenden Beobachtungen. Das Getreide soll, nach ihm, im Pericarpium einen Cerealin genannten, dem Kleber und

[1]) Compt. rend. T. XLII, p. 1122; T. XLIV, p. 40 et 449; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 209 u. 373.

Pflanzencaseïn ähnlich zusammengesetzten Stoff enthalten, der in Wasser löslich ist. Er verändert sich leicht an der Luft, wird zu einem Ferment, welches bei 50° C. sehr rasch Stärkekleister in Dextrin, Fruchtzucker und sofort in Milchsäure bei langer Einwirkung in Buttersäure überführt. Daher rührt die Eigenschaft der in Wasser vertheilten Kleie rasch sauer zu werden. Auf Kleber wirkt das Cerealin ebenfalls ein, veranlasst eine Zersetzung desselben, wobei Ammoniak, eine braune humusartige Substanz entsteht und ein Milchsäuregährung veranlassendes Ferment gebildet wird. Das Pflanzencaseïn hält Mège für viel langsamer wirkend, und der Kleber erregt, wie bekannt, gewöhnlich wenn er sich unter den bei der Brotgährung stattfindenden Umständen zerlegt, die geistige Gährung, bewirkt Alkohol- und Kohlensäurebildung, welche das Gehen des Brotes bedingen.

Da in dem feinsten Mehle, welches man gewöhnlich allein zur Weissbrotbäckerei verwendet, wenig Kleie enthalten ist, in dem Pericarpium der Samen, woraus die Kleie zumeist besteht, aber der Sitz des Cerealins ist, so hat man bei Anwendung des feinen Mehles die Milchsäurebildung wenig zu fürchten; man kann aber auch von Cerealin, von Kleie im Mehl, die Milchsäurebildung sehr beschränken, wenn man dasselbe in eine aus Hefe und Fruchtzucker gebildete vergohrne Maische bringt, wodurch seine Wirkung, die Erregung von Milchsäuregährung und die Umsetzung des Klebers unter Bildung von Ammoniak und ulminähnlicher brauner Substanz, verhindert wird.

Die bisher erhaltenen Mittheilungen über Mège's Untersuchungen gestatten nun zwar noch an der Existenz des Cerealins zu zweifeln, und die beobachteten Erscheinungen dadurch zu erklären, dass man den Kleber und das Eiweiss für geeignet betrachtet, sowohl die geistige wie die Milchsäuregährung zu erregen, dass aber erstere vorwaltend bleibt, wenn einer in diesem Zustand begriffenen Materie sehr kräftige Hefe zugesetzt, oder wenn eine freie organische Säure, z. B. Weinsteinsäure, beigemengt wird.

Jedenfalls ist die von Mège gegebene Vorschrift zur Weissbrotbereitung wohl zu empfehlen und hat sich dieselbe nicht allein bei den im Auftrag der französischen Akademie in Spitälern controlirten Versuchen sondern auch bei dem halbjährigen Gebrauche bewährt.

Er verwendet Mehl, welches erhalten wurde durch nur einmaliges Passiren des Getreides durch die Mühlsteine und einmaliges Beuteln, während sonst zu dem Pariser Weissbrot nur das erste und feinste Mehl Verwendung findet. Man pflegt bislang nur das Blumenmehl (*fleur de farine*) und das Mehl vom ersten und zweiten Gries allein zu Weissbrot zu benutzen, für die weiter erhaltenen Griesmehle, graues und schwarzes, sowie für den Kleiengries und die Kleie muss anderweite Verwendung gesucht werden. Nach Mèges Verfahren erhält man aus 100 Pfund Weizen, durchschnittlich 73 Pfund weisses Mehl, 15 Pfund schwarzen Gries, 12 Pfund Kleie. Man hat sonach etwa nur $^7/_{10}$ vom Gewicht des Weizens zu Weissbrot benutzt, nach seinem Verfahren dagegen $^8/_{10}$. Er stellt Abends 40 Pfund Wasser, worin er $^1/_8$ Pfund Stärkezucker gelöst hat, mit $^3/_8$ Pfund gewöhnlicher käuflicher Hefe an und lässt das Gemisch zwölf Stunden bei 22° C. stehen. Darauf rührt er die 15 Pfund schwarzes Mehl hinein, die Gährung beginnt alsbald, und nach acht Stunden giesst man die Flüssigkeit durch ein feines Draht- oder Seidensieb, rührt den darauf verbleibenden Kleienrückstand noch-

mals mit 30 Pfund Wasser auf, und giesst wieder durch das Sieb, um von der zurückbleibenden Kleie das Mehl möglichst vollständig zu trennen. Die aufgegossenen 70 Pfund Wasser geben etwa 55 Pfund trüber Flüssigkeit dem Maasse nach, in der man nun $^3/_8$ Pfund Salz löst und sie zur Verwandlung der 73 Pfund weissen Mehls in Teig verwendet. Nach vollendetem Kneten wird der Teig sofort zu Broten geformt, auf den Körben gehen gelassen und dann gebacken. Das Verfahren Mège's erzeugt eine kräftige, die geistige Gährung erregende Hefe und trennt etwa 10 Proc. Mehl von Kleie, womit gemengt es sonst als minder werthvolles Schwarzmehl andere Verwendung suchen musste. Es wird dadurch möglich, aus 100 Pfund Weizen etwa 16 Pfund Weissbrot mehr zu erhalten als auf die alte Methode, da 10 bis 12 Pfund Mehl aus dem Schwarzmehl gewonnen werden.

In Berlin angestellte Versuche ergaben, nach Lüdersdorff[1]), dass 10 Proc. mehr Weissbrot aus einer gleichen Menge Weizen als nach dem alten Verfahren gewonnen wurden und dass das Brot sehr locker ausfiel.

Bei Fortsetzung seiner Versuche[2]) ist Mège-Mouriès mancherlei Schwierigkeiten bei Anwendung seiner oben gegebenen Vorschrift zur Bereitung von Weissbrot begegnet, besonders indem er sich gezwungen sah, mehr Rücksicht auf den Geschmack und die Gewohnheiten der Consumenten und der Bäcker selbst zu nehmen. Er glaubt dahin gelangt zu sein, indem er die Veränderung des Cerealins und die dadurch gesteigerte saure Gährung nicht, wie vorher beschrieben, durch die Einleitung einer sehr kräftigen alkoholigen Gährung, sondern durch Kochsalz verlangsamt, und aufhebt indem er schon nach Verlauf einer Stunde den Teig in den Ofen bringt.

Er lässt zu dem Ende 100 Pfund gereinigtes Getreide auf folgende Weise mahlen und sondern:

Feinstes (Blumen-) Mehl	40 Pfund	86 Pfund
Weissen Gries, gemengt mit Mehl und wenig Kleie	38 »	
Gries mit mehr Kleie gemengt . .	8 »	
Verschiedene Sorten Kleie . . .	$13^1/_2$ »	
Verlust	$^1/_2$ »	
	100	

Diese Verhältnisse schwanken natürlich etwas je nach der Qualität des Getreides, der Jahreszeit, der Mühleneinrichtung u. s. w.

Um aus den erhaltenen Mühlenproducten Brot zu bereiten, verfährt er folgendermaassen. Die 40 Pfund feinstes Mehl verwendet er zum ersten Vermengen mit dem Gährungsmittel zum Anfrischen des Sauerteiges. Es ist dieser Theil des Mehles fast frei von Cerealin und den innersten Zellen des Pericarpiums; dadurch mangelt ihm die Neigung, bei 25° C. in saure Gährung überzugehen, wenigstens in der kurzen Zeit von $1^1/_2$ Stunde die Verflüssigung des Klebers und die Bildung der humusartigen braunen Substanz zu veranlassen. Dabei bleibt es unbenommen, alle übrigens üblichen Arten von Gährungsmittel anzuwenden und dem Geschmack jede Rücksicht zu gewähren.

---

[1]) Verh. z. Bef. d. Gewerbfl. in Pr. 1857, S. 132; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 316. — [2]) Compt. rend. T. XLVI, p. 126.

Man übergiesst nun die 8 Pfund kleiehaltigen Gries mit 45 Pfund Wasser, in welchem man $^{6}/_{10}$ Pfund Kochsalz gelöst hat, und seiht die milchige Flüssigkeit durch ein feines Sieb, welches die Kleien zurückhält. Die an Cerealin sehr reiche Flüssigkeit hat durch den Kochsalzzusatz die Eigenschaft verloren, in $1^{1}/_{2}$ Stunde bei 25°C. die Verflüssigung von Stärkekleister und die Zersetzung des Klebers zu bewirken. Man erhält nur etwa 38 Pfund, weil der Rest des Wassers von der auf dem Siebe bleibenden aufgequollenen Kleie zurückgehalten wird. Hiermit verdünnt man den Teig und knetet dann die 38 Pfund weissen Gries ein. Man erhält 136 Pfund Teig und daraus 112 bis 115 Pfund Brot. Der Teig wird zu Broten geformt, eine Stunde gehen gelassen und dann sofort in den Ofen gebracht.

Wo nicht ein ganz ausserordentlich weisses Brot verlangt wird, kann man das Durchsieben der Flüssigkeit unterlassen, und erreicht damit nicht nur eine Vereinfachung des Verfahrens, sondern man erhält auch dem Brot die Bruchstückchen des Keims und des Perisperms, welche reich an Stickstoff und an phosphorsauren Salzen sind. Der Werth der letzteren namentlich für die Ernährung und Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers wird häufig viel zu wenig beachtet. In seinen letzten Mittheilungen [1]) sucht Mège-Mouriès nachzuweisen, dass die dem mehlhaltigen Theile der Getreidekörner unmittelbar am nächsten liegenden häutigen Decken es sind, welche noch mehr als das Cerealin die Gährung zu veranlassen vermögen und das Stärkmehl rasch in Dextrin und Zucker verwandeln, wenn sie mit Kleister zusammengebracht werden. Man erhält dieses aus grossen Zellen bestehende Gewebe, welches 10 Proc. Stickstoff enthält, wenn man die Getreidekörner drei Stunden in Wasser weichen lässt, welchem 1 Proc. kaustisches Kali zugesetzt wurde, dann durch Reiben die erweichten vier äusseren Hüllen entfernt, die Körner noch zwölf Stunden in der alkalischen Flüssigkeit macerirt, wodurch sie zu einer weichen Masse werden, die man mit viel Wasser wäscht, welches das Mehl abschlämmt und weisse in Säuren und verdünnten Alkalien unlösliche, mit den oben beschriebenen Eigenschaften begabte Membranen zurücklässt.

In England pflegt man von jeher die Gährung im Weissbrotteige durch in geistiger Gährung befindliche Substanzen hervorzurufen, Mehl oder gedämpfte Kartoffeln, bisweilen unter Zusetzung von etwas Zucker oder Melasse, mit etwas Hefe und soviel Wasser, dass ein dünner Brei entsteht, anzustellen und wenn lebhafte Gährung nach vier bis sechs Stunden eingetreten, damit Mehl und Wasser zum Teig zu verarbeiten. Schon Boland [2]) hat eine sehr rationelle Vorschrift zum Anstellen des Hefenteiges zur Weissbrotbereitung gegeben, die vielfach befolgt wird. 11 Pfund Mehl rührt man mit 22 Pfund Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu einem gleichförmigen Gemenge an und lässt den Brei dann langsam unter beständigem Umrühren in 22 Pfund kochendes Wasser laufen, sobald die Masse breiartig geworden, mischt man sie mit 36 Pfund kaltem Wasser. Wenn sich die Flüssigkeit auf 25°C. abgekühlt hat, rührt man 11 Pfund Mehl hinein und 1 Pfund Wasser, worin man $^{1}/_{4}$ Pfund trockene Bierhefe vertheilt hat, und lässt vier bis fünf Stunden ruhig stehen. Dann giesst man die Masse in den Back-

---

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 431; 1859. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXII, S. 376; Bd. CXVIII, S. 49.

trog, schiebt sie an einer Seite zusammen und bedeckt sie 2 Zoll hoch mit Mehl, welches allmälig durch die gährende Masse gehoben und zuletzt ganz absorbirt wird. Sobald dies geschehen, ist die Masse geeignet, mit dem genügenden Mehl- und Wasserzusatz (letzterer muss sich nach der Qualität und dem Alter des Mehles richten) sofort in einen in der Wärme gut gehenden Teig verwandelt zu werden. Wo Bierhefe nicht leicht zu haben ist, kann man sie durch ihr zwanzigfaches Gewicht eines Teiges ersetzen, der 24 Stunden lang der Gährung überlassen wurde.

Balling[1]) macht den Vorschlag, Malzwürze im ungekochten und ungehopften Zustande von den Brauern zu beziehen oder sich selbst zu bereiten, oder Malzextract in Wasser zu lösen, und damit den Hefenteig stets in dem Zustande zu erhalten, wo er, mit Mehl zu Teig verarbeitet, eine kräftige geistige Gährung einzuleiten vermag. Das Malzextract liefert dabei nicht allein den gährungsfähigen Zucker, sondern auch die stickstoffhaltigen Hefe erzeugenden Bestandtheile. 1 bis 2 Pfd. Malzextract hält Balling für genügend zu 100 Pfd. Weizenmehl, welches verbacken werden sollte. Dieser rationelle Vorschlag scheint eine allgemeinere Verbreitung bisher nicht gefunden zu haben. Die Anwendung von Presshefe statt Bierhefe, s. Art. Hefe, Bd. III, S. 838, findet heutzutage in dem ausgebreitetsten Maassstabe statt, sollte bei ihrer minderen Fähigkeit, lebhafte Gährung sofort zu erregen, aber doppelt veranlassen, ähnliche Verfahren, wie oben beschrieben, zu befolgen, indem man durch Anstellen derselben mit einem zuckerhaltigen oder doch wenigstens theilweise in Kleister verwandelten dünnen Mehlbrei sich eine Hefe im thätigsten Zustande zu der Anfertigung des Hefenteiges verschaffte.

Das Kneten wird gewöhnlich in dem Backtrog, einem langen, unten engeren, oben weiteren Kasten, vorgenommen, in welchem man an der einen Seite den Sauerteig, nachdem er mit etwas Wasser und Mehl zusammengearbeitet worden ist, einige Stunden gehen gelassen hat. Man bringt diesen nun in die Mitte des Troges, setzt das zur ganzen Teigbildung nöthige Wasser von etwa 20^{0}C. zu und verarbeitet es damit zu einem gleichmässigen Teige; allmälig fügt man nun das Mehl hinzu und knetet fleissig durch, indem man, sobald alle Theile gemengt, kleinere Portionen nach einander durcharbeitet und durch Herausheben mit der Masse und wieder Daraufwerfen möglichst mit Luft einzumengen bestrebt ist, weil dadurch das Gehen des Teiges befördert wird.

Fast überall pflegt das Kneten des Teiges noch mit den Händen und Armen vorgenommen zu werden. Diese Art der Verarbeitung ist offenbar weder sehr reinlich noch auch Kraft ersparend. Die seit einer Reihe von Jahren in Vorschlag und hier und da in Anwendung gebrachten Knetmaschinen sind jedoch zum Theil meistens für einzelne Bäcker zu kostspielig, zum Theil nicht genügend gewesen; jedenfalls ist es wichtig, in denselben recht lebhaft gährendes Ferment zu verwenden.

Die Knetmaschinen, welche am meisten Aufnahme gefunden zu haben scheinen, sind die von Boland und von Rolland[2]). Sie be-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXII, S. 293. — [2]) Pariser Ausstellungsber., Berlin 1856, S. 188, u. Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 303 mit Abbild.

stehen aus hölzernen cylindrischen Kasten, durch welche der Länge nach eine eiserne Achse gelegt ist, die bei Boland's Maschine Arme trägt, welche an ihrem anderen Ende durch eine Klinge in Schraubenform verbunden sind. Bei Rolland's Knetmaschine trägt die Achse rechenförmig gestellte Messer in zwei Richtungen, welche an ihren der Wandung des Knetkastens zugekehrten Enden durch eine gerade Klinge verbunden sind. Beim Umgang der Achse kneten und zerreissen sie zweimal den Teig und heben einen Theil mit in die Höhe. Sie werden an einer Kurbel mit der Hand oder durch Maschinenkraft bewegt, und namentlich Rolland's Maschine erfordert nicht viel Kraft. Es scheint jedoch stets erforderlich, mehr Sauerteig oder mehr Hefe anzuwenden, wenn der Teig rasch und gut gehen soll, wahrscheinlich als Ersatz für den nicht eingemengten Schweiss der Arbeiter.

Marévery[1]) hat eine ähnliche Maschine construirt, die sich dadurch auszeichnet, dass, nachdem der Teig genügend geknetet, die vorher rotirende Bewegung der Achse und der Arme in eine pendelnde verwandelt und dadurch Luft in den Teig getrieben wird.

Sobald der Teig genügend geknetet, theilt man ihn in die erforderlichen Stücke ab, je nach der Grösse der zu bildenden Brote, wirkt ihn aus, und legt diese auf mit Mehl bestreute Bretter, flache Körbe oder Bleche[2]) u. s. w. Diese bleiben bei etwa 25° C. stehen, bis der Teig genügend gegangen, die Gährung ein hinreichendes schwammiges Auftreiben bewirkt hat, worauf sie sofort mittelst der Ofenschüssel, einer Art hölzerner Schaufel mit langem Stiel, die grössten zuerst, in den heissen Backofen geschoben, eingeschossen, werden. Zögert man mit dem Einschiessen in den Ofen, so entweicht viel Gas durch die Oberfläche, die Essigbildung aus dem Alkohol nimmt zu, der Kleber wird durch viel Säure gelöst und verliert seine Zähigkeit, der allein man die Möglichkeit verdankt, den Teig in lockeres schwammiges Brot verwandeln zu können. Unmittelbar vor dem Einschiessen wird häufig die Oberfläche der Brote mit einem nassen Pinsel überfahren, wodurch die Umwandlung des Mehles in Dextrin befördert und eine glatte glänzende Kruste erzielt wird, was aber auch theilweise durch Wasserdämpfe, die man während des Einschiessens reichlich in den Ofen gelangen lässt, geschieht, indem diese sich auf den noch kalten Bröten verdichten. Auch ist zu diesem Zweck das Einleiten von Wasserdämpfen empfohlen worden[3]).

Die gewöhnlichste Art Backöfen besteht, wie Fig. 13 u. 14 zeigt, aus der etwas nach vorn geneigten Sohle *a*, welche mit einem ganz flachen Gewölbe überdeckt ist. Aus dem dadurch gebildeten Raume führen drei aufrechte Züge in den über dem Gewölbe liegenden Canal, der unter dem Schlot *y* an der Vorderseite des Ofens mündet, der Schieber *u* gestattet, den Zug aus dem Ofen abzuschliessen, der Schornstein *y* führt nicht allein den Rauch der Feuerung, sondern auch die Hitze und Dämpfe vor dem Ofen weg. *x* ist eine Vertiefung, um den Bäcker einen passenden Stand zu geben, ohne den Ofen zu hoch über das Pflaster bauen zu müssen. Der Raum *m* dient, um die aus dem Ofen gezogenen Kohlen unterzubringen. Durch das Mundloch *c* wird dünn gespaltenes Holz, auch wohl Reissig, in den Ofen geschoben und entzündet. Bin-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 262. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 335. — [3]) Loriott, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 225.

nen einer Stunde pflegt der Ofen die geeignete Hitze angenommen zu haben. Man zieht die Kohlen aus und reinigt den Ofen, zuletzt mit

Fig. 13.

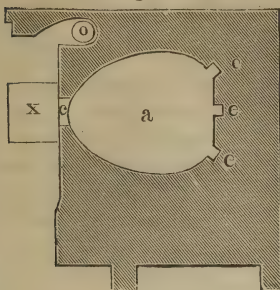
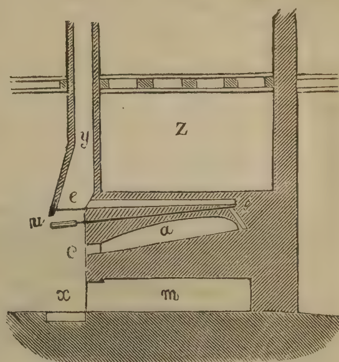


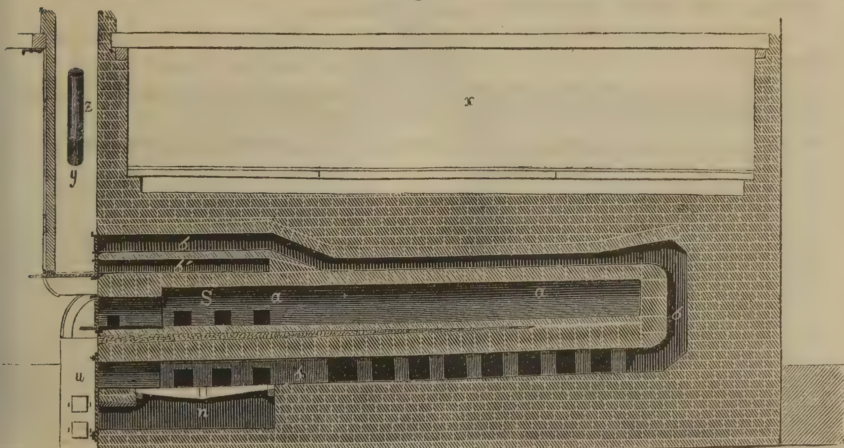
Fig. 14.



einem nassen Wischer, um den letzten Rest Kohle zu entfernen und die Sohle etwas abzukühlen. Darauf geworfenes Mehl muss sich rasch bräunen, darf aber nicht mehr schwarz werden, sonst muss man etwas abkühlen lassen. Nachdem die Brote eingeschossen, schliesst man das Mundloch; die in den Wänden des aus Backsteinen gebauten Ofens angesammelte Hitze genügt nicht allein, um einmal Schwarzbrot in grossen Laiben darin ausbacken zu können, sondern auch noch zu einer zweiten Füllung mit kleinen Weissbröten, dann muss aber mit etwa $^1/_3$ des anfänglich erforderlichen Brennmaterials vor neuer Benutzung nachgeheizt werden.

Da man an vielen Orten weit billiger mit Steinkohlen heizen kann, bei den alten Backöfen die Heitzung damit im Backraum selbst unreinlich

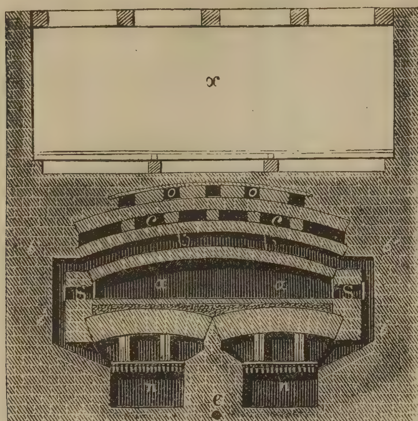
Fig. 15.



wäre, ein fortlaufender Betrieb auch unmöglich ist und hierdurch viel Zeit und Brennmaterial verloren geht, so hat man sich vielfach bemüht, andere Oefen, besonders solche mit getrennter Feuerung zu construiren. Die alten Steinkohlenbacköfen der Engländer sind den eben beschriebenen

ganz ähnlich, nur liegt die Feuerung mit Rost ausserhalb des Backraumes und wird durch einen Schieber abgesperrt, wenn eingeschossen wird und während des Backens. Einen neuen Ofen mit von dem Backraum ganz getrennter Feuerung zeigen Fig. 15 und 16, die beiden Rostfeuerungen *nn* verbreiten ihre Hitze zuerst unter der durch viele kleine Träger gestützten Sohle des Backraumes *a* und die Canäle *b b* führen den Rauch zum Schornstein, das Gewölbe und die Schieberseite des Backraumes erwärmend. Da aber der Hals des Ofens auf diese Weise zu wenig Wärme erhalten würde und gerade hier, an der Arbeitsöffnung die stärkste Abkühlung stattfindet, so führen zwei andere an den Seiten des Ofens aus den Feuerungen aufsteigende Canäle *b′ b′* über das Gewölbe und von dort nach dem Schornstein. Die aus diesen Canälen in den Backraum mündenden, mit Schiebern versehenen Oeffnungen *S S* gestatten, wenn sie geöffnet werden, noch eine Verstärkung der Hitze im vorderen Theile des Ofens. Aus dem Backraume führen mehrere Röhren in die Canäle *oo*, welche über den Zügen *bb* liegen und den Wasserdampf aus dem Backraum ins Freie führen. Schörg [1]) in München hat ein Patent auf einen ähnlich construirten, aber aus Eisenplatten gebildeten Backofen erhalten. Die starke Ableitung der Wärme wird durch Aschenfüllungen vermieden.

Fig. 16.



Laderer und Mück in Stuttgart haben Oefen mit äusserlicher Feuerung für Holz [2]) und der Major Serre in Dresden einen für Steinkohlenfeuerung construirt, die mehr Verbreitung gefunden haben. Neuerlich hat die Völker'sche Brotfabrik bei Stuttgart [3]) Doppelöfen gebaut, bei denen zwei Backgewölbe übereinander liegen. Sie sind ebenfalls für Holzfeuerung eingerichtet.

In Frankreich hat zuerst Lemarre und Jamtel Backöfen empfohlen, welche *fours aérothermes* genannt und später von Grouvelle und Mouchot verbessert wurden. Bei diesen circulirt die Luft in Canälen um die Feuerung, erhitzt sich, steigt in den Backraum und fällt von dort wieder in die Canäle zurück, wo sie sich aufs Neue erhitzt u. s. f. Carville [4]) hat einen dem oben gezeichneten Steinkohlenbackofen ähnlichen eingeführt; Silbermann [5]) einen eben solchen, jedoch mit zwei über einander liegenden Backräumen empfohlen, indem er die genügende Heizung des zweiten durch die Art der Leitung der Züge be-

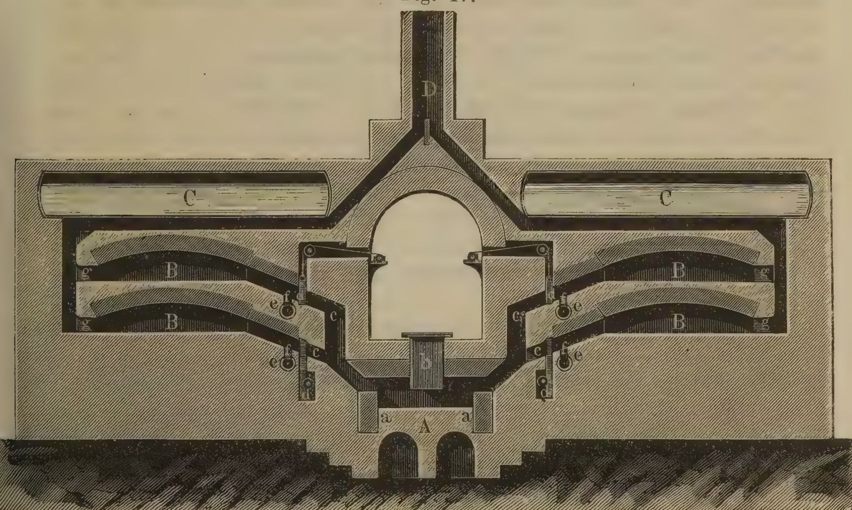
[1]) Bayersches Kunst- u. Gewerbebl. 1849, S. 479 ff.; Beschreibung vieler Backöfen und Vergleichung ihrer Leistungen, von Kaiser. — [2]) Fehling, Payen's Gewerbs-Chemie S. 454. — [3]) Mitthl. zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1858, S. 117. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 95. — [5]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXL, S. 269.

wirkt. Rolland's[1]) viel gerühmter Ofen besteht aus einer auf einer verticalen Achse drehbaren grossen gusseisernen Scheibe, welche mit Ziegelsteinen belegt, als Sohle des Ofens dient, darüber spannt sich ein eisernes Gewölbe, über welches das unter der Sohle brennende Feuer hinzieht. Die Sohle kann höher und niedriger gestellt werden, so dass die darauf liegenden Bröte den Gewölbdecken je nach Bedürfniss näher gebracht werden können. Das Einschiessen in diese Oefen ist eine sehr leichte Arbeit. Covely[2]) hat in Paris einen Ofen mit vier beweglichen Backherden gebaut, die nach Art der russischen Schaukeln aufgehängt sind und bewegt werden. Berdan[3]) hat auf ähnliche Weise 32 Backherde an einer senkrecht gespannten Kette ohne Ende befestigt. Die ganze Maschinerie bewegt sich in einem auf 160°C. geheizten Raume.

Endlich ist noch zu erwähnen der mit überhitztem Wasserdampf, nach Violette's Vorschlägen zu heizenden Backöfen[4]), die jedoch wegen noch nicht überwundener Schwierigkeiten im Ueberhitzen des Wasserdampfes und wegen zu grosser Ausgabe für diese Art der Heizung wohl nirgend angewendet werden.

Schinz macht mit Recht darauf aufmerksam, dass die neueren Constructionen von Backöfen sämmtlich an dem gleichen Fehler leiden, dass nämlich das Gewölbe des Backraumes nicht hinreichend erhitzt wird, um durch Strahlung die Oberfläche der Brote rasch in Kruste zu verwandeln, was erforderlich, damit die Gase nicht entweichen, der Teig nicht verlaufe. Es sei dies kaum anders zu erzielen, als durch innere Heizung des Backraumes, diese könne aber auf keine andere Weise ökonomisch und wenig zeitraubend geschehen, als durch Benutzung eines Gasgenerators, der zur Erhitzung von vier Backöfen diene. Fig. 17 zeigt in

Fig. 17.



[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 303. — [2]) Payen's Gewerbs-Chemie von Fehling S. 457. — [3]) Polyt. Centralbl. 1857, S. 965. — [4]) Violette, Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 418; Bd. CX, S. 208; Bd. CXII, S. 460; s. auch ebendas. Robinson, Bd. CXVII, S. 79; und ebendas. Perkins, Bd. CXXIII, S. 431.

A den Generator für Steinkohlengas mit pultförmig gegen einander gestellten Rosten auf der Scheidemauer *aa* aufliegend, *b* ist der Speiseschacht, *cc* die Canäle, welche die erzeugten Gase leiten und durch die Schieber *dd* geöffnet und geschlossen werden können, *ee* sind die Luftzuführungsröhren, durch welche die aus *c* durch *f* nach *B* strömenden Gase des Generators verbrannt werden. Die Verbrennungsproducte treten durch *g* aus den Backräumen *B* aus und erhitzen, ehe sie nach dem Schornstein *D* entweichen, zwei Dampfkessel *C*, welche genügenden Dampf entwickeln, um eine 16 pferdekräftige Maschine zu treiben, die soviel Getreide mahlen kann, als die vier Oefen verbacken. Bei einer Tiefe der Backräume von 12 Fuss und 7 Fuss Breite können darin in 24 Stunden 240000 Pfd. Brot gebacken werden.

Was nun die Menge des aus einem gegebenen Gewicht von Mehl zu erhaltenden Brotes betrifft, so hängt dies einmal von dem Feuchtigkeitsgehalt des Mehles ab, der wechselnd sein kann, altes Getreide liefert Mehl, welches mehr Wasser aufnehmen kann, als frisches; ferner von der Grösse der Brote, indem kleinere verhältnissmässig mehr Rinde besitzen und vollständiger ausbacken; von der Menge Wasser, welche dem Teig beigemengt wurde und ob der Ofen heiss oder weniger warm war, indem in letzterem Fall, wenn die Brote doch ausgebacken werden sollen, eine längere Zeit erforderlich ist und mehr Wasser verdampft. Stark gesalzenes Brot hält mehr Wasser zurück als kein Salz enthaltendes. Durchschnittlich braucht das Mehl $^3/_4$ seines Gewichts Wasser zur Teigbildung und man rechnet für 100 Pfd. Gewichtstheile fertiges Brot 115 bis 117 Thle. Teig. In neuerer Zeit sind vielfältige Versuche angestellt, wieviel Brot man durchschnittlich aus einem Quantum Mehl erhalte und wieviel Wasser in dem Brot enthalten sei. Heeren [1]) giebt an, dass man bisher in Hannover die Annahmen für die Taxe festhielt, aus 100 Pfd. Weizenmehl würden 120 Pfd. Brot erhalten; nach Accum und Prechtl 125 Pfd., nach Hermbstädt 133 Pfd., nach Dumas 130 Pfd., nach Ure 127 Pfd., Heeren fand 135 Pfd. im Durchschnitt, nämlich von Franzbrot 120 bis 125 Pfd., Semmel 140 bis 148, Kreuzbrot 126 bis 128, Losbrot 131, Zweipfennigbrot 127, Roggenbrot 131 bis 134 Pfd. Dabei macht Heeren darauf aufmerksam, dass der mittlere Feuchtigkeitsgehalt des Mehles 12,85 Proc. betrage, und dass bei der Gährung ein Verlust durch Kohlensäurebildung u. s. w. entstehe, der auf 1,5 Proc. anzuschlagen sei.

Nach Fehling [2]) enthält die Krume von Weissbrot 45 Proc., von Schwarzbrot bis zu 48 Proc. Wasser, die Rinde 9 bis 19 Proc. Wasser, und beträgt etwa $^1/_6$ des Gewichts des Brotes. Von frischem Commissbrot enthält die Krume bis zu 50 Proc., die Rinde bis 15 Proc. Wasser. Letztere beträgt $^1/_5$ des Gewichts des Brotes. Ein 6 Pfd. schwerer Laib Schwarzbrot enthielt 115 Loth trockene Brotsubstanz. Gilbert und Lawes [3]) haben eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, wonach für 128 bis 150 Pfd. der von ihnen untersuchten Sorten von Weizenbrot 100 Pfd. Mehl erforderlich waren; das Mehl enthielt 12

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 276. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 283. — [3]) Chem. Centralbl. 1857, S. 675, u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857 S. 640.

bis 14 Proc. Feuchtigkeit, das Brot höchstens 1,4 Proc. Stickstoff = 8,8 Proc. stickstoffhaltiger Substanz, wenigstens 1,1 Proc. Stickstoff = 6,9 Proc. stickstoffhaltiger Substanz. Rivot[1]) hat in einer ausführlichen Arbeit über Brot und Mehl angegeben, dass die gut ausgebackenen französischen Weissbrote 40 bis 48 Proc. Wasser in der Krume, 17 bis 27 in der Rinde, die ganzen Brote 30 bis 40 Proc. Wasser enthalten; dass kleine Brote 120 bis 130 Pfd., grosse 125 bis 135 Pfd. aus 100 Pfd. Mehl gebacken werden. Aber er fand in den grösseren Broten zu 4 Pfd. aus Weizenmehl, welches 17 Proc. Wassergehalt hatte, $3^1/_2$ Thl. Krume auf 1 Thl. Kruste, und bei kleinen langen Broten nur 5 Thle. Krume auf 4 Thle. Kruste. Thomson giebt für englisches Weizenbrot von 4 Pfd. folgendes Verhältniss, 100 Pfd. bestes Mehl liefern 144 Pfd. Teig (unter Zusatz der Hefe aus 1 Pfd. Malz) und 129 Pfd. Brot. Poggiale[2]) hat das Commissbrot verschiedener Staaten untersucht und verglichen, er macht darauf aufmerksam, dass viel Kleie enthaltender Teig mehr Wasser binde und zwar viel Stickstoff enthalte, dass aber ein grosser Theil des Stickstoffs in nicht assimilirbarer Form vorhanden, dass Kleie enthaltendes Brot wegen der eingemengten grossen Masse ganz unverdaulicher, holzartiger Substanz schwer verdaut werde. Es ist häufig empfohlen worden, in theuerer Zeit dem Brotmehl Kleie oder nochmals gemahlene Kleie zuzusetzen, schon Wetzel und van Haus[3]) haben gezeigt, dass dadurch dem Brot etwa um soviel mehr Wasser zugesetzt werden kann, als Kleie genommen wurde. Auch der von Mouriès[4]) empfohlene Kleienauszug bewirkt, dass der Teig mehr Wasser enthalten kann, und Fehling[5]) hat gezeigt, dass dies auch der Fall ist, wenn die Kleie mit sehr verdünnter Schwefelsäure nach Sigle's Vorschlag extrahirt und die Flüssigkeit zum Anmachen des Mehles benutzt wird. Aber nach Mouriès' und Fehling's Versuchen besteht auch kein Zweifel darüber, dass solches Brot sehr leicht verdaulich und auch wohlschmeckend ist. Wenn daher beim Kleienauszug auch nur etwa $^1/_3$ des Gewichts der Kleie im Brot Verwendung findet, der Rückstand aber als Viehfutter brauchbar bleibt, so verdient er wohl Berücksichtigung, besonders in der Weise, wie oben nach Mouriès[6]) beschrieben worden ist. In England und Amerika[7]) wird kleiehaltiges Brot schon als Mittel gegen Verstopfung gebraucht und der westphälische Pumpernickel, der wegen seines starken Säuregehaltes nur vorsichtiger zu gebrauchen ist, leistet zugleich mit Weissbrot genossen gleichen Dienst. Für Harnruhrkranke bereitet man Brot aus Kleber, indem man aus Mehl die Stärke durch Kneten in Wasser thunlichst entfernt oder frischen Kleber von Weizenstärkefabriken bezieht, denselben vertheilt, bei 100° C. trocknet und mahlt, mit $^2/_3$ seines Gewichts Wasser, dem man $^1/_{200}$ Bierhefe zugefügt hat, zu Teig knetet und eine Stunde gehen lässt, endlich wie gewöhnliches Weissbrot backt.

Zu Luxusbroten wird nebst dem feinsten Weizenmehl häufig etwas Milch dem zum Anmachen des Teiges bestimmten Wasser zugesetzt,

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. CXXXXIII, S. 441. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 286; Bd. CXXII, S. 376. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 316; auch Bd. CXX, S. 397, u. Bd. CXII, S. 142. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 141, Bd. CXXXI, S. 301. — [5]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 298. — [6]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 286. — [7]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 238.

auch werden dieselben bisweilen mit Eiweiss bestrichen, um die Rinde noch glänzender als durch Wasser zu erhalten. Dextrinbrot wurde anfänglich durch Zusatz von 2 bis 4 Proc. Dextrin- oder Stärkezuckersyrup, der durch Auszug von Malz gewonnen worden, hergestellt, jetzt nimmt man meist 2 bis 3 Proc. gewöhnlichen Zucker auf 100 Thle. Wasser.

Der Schiffszwieback wird wie gewöhnliches Weissbrot geknetet, aber nur etwa der dritte Theil des Wassers angewandt; der sehr feste Teig kann weniger gehen, wozu ein Durchstechen desselben mit vielen kleinen Löchern auch noch beiträgt. Man backt in einem mässig warmen Ofen und trocknet den Zwieback ehe man ihn verpackt, in einer Trockenstube über dem Backofen, wodurch seine Haltbarkeit erzielt wird.

So viel man sich auch bemüht hat, ein Surrogat für Brot zu finden, so wenig ist dies geglückt. Die auch in anderer Form als Nahrung dienenden Substanzen kann man kaum als ein solches betrachten, zumal die meisten ärmer an stickstoffhaltiger Substanz sind als das Mehl, dahin gehören die Vorschläge, Kartoffeln [1]), Runkelrüben [2]), Riesenmöhren [3]), Kürbisse [4]), Türkischkorn [5]) zu verwenden. Die Benutzung der Gerste als Zusatz zu dem Schwarzbrot ist so allgemein in den Städten und so bekannt, dass man sie kaum als eine Verfälschung des Brotes mehr bezeichnen kann, obwohl das Roggenbrot dadurch minder nahrhaft und schwer verdaulich wird. Nach Rummel [6]) soll man durch den grossen Gehalt an Kieselerde in der Asche leicht eine Beimengung von Gerste erkennen. Die Beimischung von Mehl der Leguminosen ist nur in beschränktem Maasse möglich. Das Brot wird dadurch gewöhlich dicht und sehr dunkel.

Liebig [7]) hat empfohlen, auf 100 Pfd. Mehl 26 bis 27 Pfd. klares Kalkwasser anzuwenden, dem so gebildeten Teig den erforderlichen Sauerteig einzuverleiben, gehen zu lassen, den Rest des Mehles zu incorporiren, auszuwirken und zu backen wie gewöhnlich. Man erhält ein gutes, elastisches, kleinblasiges, nicht saures Brot von gutem Geschmack. Es muss aber mehr Salz als gewöhnlich dem Teige zugesetzt werden. Dies Verfahren ist namentlich dann von Nutzen, wenn der Kleber im Mehl sich merklich verändert hat, was leicht eintritt, wenn das Mehl nicht ganz trocken war oder nicht ganz vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt wurde, wodurch der Kleber seine Zähigkeit verliert und löslich wird; das aus solchem verändertem Mehl ohne Kalkwasser erhaltene Brot ist dann sehr dicht und fest, und weniger leicht verdaulich. Die gleiche Veränderung des Klebers findet man im Getreide, welches auf dem Felde ausgewachsen ist. J. Lehmann hat gefunden, dass eine grössere Menge Kochsalz allein schon im Stande ist, diese nachtheilige Veränderung des Klebers aufzuheben, ihn unlöslich zu machen, und giebt an, dass man hierdurch im Stande sei, aus ausgewachsenem Getreide gutes Brot zu backen.

In Belgien und Frankreich hat man häufig Alaun [8]), selbst Kupfer-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CIII, S. 237; Bd. CXXX, S. 437; Bd. CXXXIV, S. 399. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CIII, S. 377. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 78. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CII, S. 413. — [5]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CII, S. 243; Bd. CVI, S. 77; Bd. CX, S. 147; Bd. CXXX, S. 379.— [6]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 49. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 246. — [8]) Kuhlmann, Dingler's polyt. Journ. Bd. XXXIX, S. 439. —

vitriol zu gleichem Zwecke angewandt; die Verwerflichkeit des Zusatzes solch giftiger Substanzen ist selbstverständlich.

Was die Eigenschaft des Brotes betrifft, nach kurzer Zeit altbacken, trocken zu erscheinen, so hat Boussingault [1]) nachgewiesen, dass dies nicht in einem Wasserverlust besteht und dass man das Brot wieder frischbacken erscheinen lassen kann, wenn man es in einer hermetisch geschlossenen Büchse, bis auf 100° C. erhitzt, wodurch die Austrocknung während des Erwärmens vermieden wird.

Die Zusätze von Alaun und Kupfervitriol zu dem Brot sind leicht zu erkennen. Wenn man etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pfd. Brot einäschert, die zerriebene Asche mit Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdunstet, mit Wasser behandelt, nun Aetzkali im Ueberschuss zusetzt und damit etwas erwärmt, filtrirt und durch Zusatz von Chlorammonium und Aufkochen der Flüssigkeit die Thonerde niederschlägt, so lässt sich aus der Menge desselben leicht der Alaungehalt berechnen.

Hat man Kupfervitriol aufzusuchen, so verfährt man ganz wie oben beschrieben, nur dampft man die salpetersäurehaltende Flüssigkeit nicht bis zur Trockenheit, sondern nur bis zur Extractconsistenz ab, übergiesst mit Wasser, filtrirt, versetzt die Lösung mit Ammoniak und etwas kohlensaurem Ammoniak, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, verdunstet um den grössten Theil des freien Ammoniaks zu verjagen, übersättigt mit einigen Tropfen Salzsäure und setzt der einen Hälfte der so erhaltenen Flüssigkeit etwas Eisenkaliumcyanür, der anderen etwas Schwefelwasserstoffwasser zu. Auf diese Weise findet man noch $^1/_{70000}$ Kupfervitriol, ohngefähr = $^1/_{300000}$ Kupfer im Brote. Freilich übt auch schon $^1/_{30000}$ Kupfervitriol eine bemerkenswerthe Wirkung auf das Aufgehen des Brotteiges aus, bei $^1/_{7000}$ Zusatz wirkt das Salz schon nachtheilig für die Schönheit des Brotes.

Von Alaun ist mindestens $^1/_{1100}$ bis $^1/_{1200}$ nothwendig um einen bemerkenswerthen Einfluss auf die Brotbereitung zu üben und scheint die durchschnittlich vorkommende Menge etwa $^1/_{300}$ bis $^1/_{400}$ des Brotes zu betragen.

Der Zusatz von Gyps, Knochenmehl u. s. w. macht sich schon durch die beträchtliche Menge von Asche bemerklich, die beim Einäschern zurückbleibt, und werden diese Substanzen leicht auf die übliche analytische Weise nachgewiesen und bestimmt. Bei ganz reinem Weizen- und Roggenbrot beträgt die Aschenmenge nicht über 1 Proc., war aber Kleie beigemengt, so kann sie bis 2 Proc. betragen.

Dony hat sich bemüht durch das Verhalten von Kalilauge von verschiedener Concentration und durch die Form der Stärkekörner selbst im Brote noch den etwaigen Zusatz von anderen stärkemehlhaltigen Substanzen zu erkennen. Um Kartoffelstärke aufzufinden bringt man zwei Tropfen einer 2 Proc. Aetzkali enthaltenden Lauge auf ein Glasplättchen, legt ein kleines Stückchen Brotkrume hinein, zerdrückt es darin und fügt nach einiger Zeit einen geringen Ueberschuss von Jodlösung hinzu. Die Kartoffelstärkekörnchen werden dann leicht daran erkannt, dass sie sehr aufschwellen und sich ausdehnen. Leichter als im Brot ist jedoch das Erkennen in dem dazu verwandten Mehle. Reis, Mais und Buchwaizenmehl ist unter dem Mikroskop zwischen dem Getreidemehl leicht an den helldurchscheinenden eckigen Stückchen zusammengebackener Stärkekörnchen aus dem hornartigen Theile des

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 66.

Perisperms dieser Pflanzen zu erkennen. Wenn man das Mehl unter einem Wasserstrahle knetet, so setzen sich diese Stückchen zuerst aus der Flüssigkeit ab.

Leinsamen, der vor einigen Jahren in Belgien öfter zur Verfälschung des Roggenbrotes gedient haben soll, lässt sich selbst noch im Brote leicht erkennen wenn man etwas Krume mit Kalilauge von 14 Proc. Kaligehalt befeuchtet, unter das Mikroskop bringt, wo man deutlich glasartige Stückchen von quadratischer Form, meist rother Farbe und kleiner als Kartoffelstärkekügelchen bemerkt.

Erbsen- und Linsenzusatz lässt sich noch am leichtesten erkennen, wenn man einzelne Stückchen des eigenthühmliche Form besitzenden Zellgewebes dieser Samen unter dem Mikroskop aufzufinden sich bemüht. Der Zusatz von Weissbohnen- und Wickenmehl aber lässt sich leicht mit Bestimmtheit selbst im Brote nachweisen, wenn man etwas Brotkrume 2 Stunden lang in kaltem Wasser einweicht, die Masse durch ein Sieb rührt, von dem Durchgelaufenen, welches sich bei ruhigem Stehen in zwei Schichten trennt, den oberen Theil abgiesst, abdampft, das Extract mit Alkohol aufnimmt, die alkoholische Lösung wieder abdampft und den Rückstand nach einander der Einwirkung der Dämpfe von Salpetersäure und Ammoniak aussetzt. War Wicken- oder Bohnenmehl in dem Brot vorhanden, so zeigt sich stellenweise eine schönrothe Färbung. *V.*

Broussonetia tinctoria Kunth. oder *Morus tinctoria Jacq.* liefert das sogenannte Gelbholz (s. Bd. III, S. 430) und die Artikel Moringerbsäure und Morinsäure Bd. V, S. 383 und 390.)

Bruch. Krystallisirte Minerale lassen ausser den Spaltungsflächen beim Zerbrechen oder Zerschlagen noch andere Flächen an den Stücken erkennen, welche in gleicher und meist noch viel bestimmterer Weise bei unkrystallisirten Mineralen gesehen werden können und unter den Eigenschaften der Minerale aufgeführt werden. Man unterscheidet verschiedene Arten des Bruches, so den muschligen, ebenen und unebenen Bruch, je nachdem die Bruchfläche concav oder convex, eben oder uneben ist, das heisst, viele Erhöhungen und Vertiefungen zeigt. Weitere Unterschiede, wie flach- und tief-, gross- und kleinmuschlig, vollkommen und unvollkommen muschlig sind leicht verständlich. Ferner unterscheidet man in Bezug auf den Zusammenhang der kleinsten Massentheilchen auf der Bruchfläche, den glatten, splittrigen, erdigen und hakigen Bruch (der letztere ist bei gediegenen Metallen sichtbar, wie bei Eisen, Kupfer, Gold, Silber). Der sogenannte schiefrige Bruch ist eine Folge der blättrigen oder schiefrigen Absonderung und wird nur uneigentlich zu den Arten des Bruches gerechnet. Die Gestalt der Bruchstücke ist eine ganz zufällige, und die Benennungen derselben, als scharfkantige, stumpfkantige, unbestimmt eckige, plattenförmige, scheibenförmige, haben selten einen besondern Werth. Man unterscheidet auch bisweilen krystallinischen und unkrystallinischen Bruch, wenn man nämlich die Spaltbarkeit als Bruch benennt und sie so dem eigentlichen Bruche entgegenstellt, doch ist diese Benennung nicht zweckmässig. Der Bruch der Minerale ist selten eine charakteristische Eigenschaft, um sie darnach zu unterscheiden, wenn auch bisweilen gewisse Arten des Bruches beständig an einzelnen Mineralen vorkommen. Bei nicht mineralischen Krystallen und unkrystallinischen unor-

ganischen Massen kann man selbstverständlich dieselben Arten des Bruches unterscheiden. *K.*

Bruchfläche s. Bruch.

Brucin, Caniramin, Vomicin, *Brucine*, *Brucinum*, Ein in den Strychnosarten *Strychnos nux vomica*, *St. St. Ignatii* u. a. meistens neben Strychnin vorkommendes Alkaloid. Formel der bei 100° C. getrockneten Base: $C_{46}H_{26}N_2O_8$ [1]). Nach älterer Analyse war früher die Zusammensetzung zu $C_{44}H_{26}N_2O_7$ [2]) angenommen; Regnault stellte dann die Formel $C_{48}H_{27}N_2O_8$ [3]) auf, später aber die oben angegebene: $C_{46}H_{26}N_2O_8$, welche nach der Zusammensetzung der Verbindungen wie der Zersetzungsproducte als richtig anzunehmen ist. Das Brucin ist darnach isomer mit Aricin (s. Bd. II. Abth. 2. S. 196). Die rationelle Zusammensetzung des Brucins ist nicht mit Sicherheit bekannt, es ist ein Amid oder vielleicht ein Diamid, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch zusammengesetzte Radicale vertreten ist, theils durch Methyl, 1 Aeq. wie Strecker nachgewiesen hat, dann durch ein Radical, welches 40 Aeq. Kohlenstoff enthält, und durch ein anderes, welches 4 Aeq. Kohlenstoff enthält (letzteres vielleicht C_4O_4) und bei der Oxydation durch Salpetersäure Oxalsäure liefert (s. Verwandlungen S. 532), ausserdem enthält die Base noch ersetzbaren Wasserstoff (wahrscheinlich 1 Aeq.). Demnach ist die rationelle Formel vielleicht:

$$\left.\begin{matrix}C_{40}H_{22}O_4\\C_4O_4\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Fuss [4]) behauptete (schon 1840), das Brucin sei eine Verbindung von Strychnin mit einem Harz, demselben, welches dem Strychnin so fest anhänge; er giebt an, es sei ihm gelungen, das Brucin in Strychnin umzuwandeln. Dieser an und für sich unwahrscheinlichen Angabe fehlt alle weitere Begründung. Schützenberger [5]) giebt an, dass er Brucin durch fractionirte Krystallisation in 9 verschiedene Basen zerlegt habe, die alle in durchsichtigen Nadeln mit 6 (eine mit 8) Aeq. Wasser krystallisiren, und durch Salpetersäure roth gefärbt werden, sich unterscheiden durch Zusammensetzung und Löslichkeit in Wasser. Diese Angaben bedürfen wohl weiterer Beweise.

Das krystallisirte Brucin enthält 8 Aeq. (Regnault) oder 10 Aeq. (Liebig) Krystallwasser.

Das Brucin ist (1819) von Pelletier und Caventou [6]) in der sogenannten falschen Angusturarinde entdeckt worden, die man von der *Brucea antidyssenterica* s. *ferruginea* ableitete und daher dem Alkaloid den Namen Brucin ertheilte. Da es sich später ergab, dass diese Rinde von *Strychnos nux vomica* kommt, so wurde von Geiger der Name Caniramin (von *canis*, Hund und *ira*, Wuth, weil es als ein ausgezeichnetes Mittel gegen die Hundswuth gerühmt wurde) für das Brucin vorgeschlagen, der jedoch wenig Aufnahme gefunden hat. Das Brucin kommt ferner in den Krähenaugen und in den St. Ignatiusbohnen neben dem Strychnin

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 127. — [2]) Will u. Varrentrapp Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 285. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 26. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 510; Berzelius Jahresber. Bd. XXI, S. 317. — [5]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1234; Chem. Centralbl. 1858, S. 557. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XII, p. 218, T. XXVI, p. 53.

vor, an eine organische Säure gebunden, wie angegeben wird Gerbsäure oder Milchsäure oder eine eigenthümliche, Igasursäure genannte Säure.

Das Brucin wird am besten aus der falschen Angusturarinde dargestellt; nach Pelletier und Caventou, indem dieselbe zuerst durch Behandeln mit Aether von Fett befreit und hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht wird. Von den Auszügen wird der Alkohol abdestillirt und aus dem in Wasser gelösten Rückstande der Farbstoff durch Bleiessig gefällt und filtrirt. Die Flüssigkeit wird, nachdem das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und durch ein Filter entfernt ist, mit Magnesia (etwa $^1/_{50}$ von der Menge der Rinde) gekocht, um etwas Strychnin abzuscheiden, und abermals filtrirt, worauf sie nach dem Verdampfen krystallinisch-körniges Brucin liefert, das noch mit Farbstoff verunreinigt ist. Dasselbe wird durch Zusatz von Oxalsäure in oxalsaures Salz verwandelt und dieses mit absolutem Alkohol von 0° Temperatur behandelt, der mit Hinterlassung des Salzes nur den Farbstoff aufnimmt. Das oxalsaure Brucin wird nochmals durch Kochen mit Wasser und Magnesia zersetzt und die Masse mit Alkohol in der Wärme behandelt, der nach dem Filtriren und Abdampfen das Brucin in reinem Zustande hinterlässt.

Dieses ältere Verfahren ist von Thénard dahin vereinfacht worden, dass er die Rinde mit Wasser auskocht, die Auflösung mit etwas Oxalsäure vermischt, zur Extractdicke verdampft und dieses bei 0° C. mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der mit Hinterlassung von oxalsaurem Brucin alles übrige auflöst. Nach dem Kochen des Brucinsalzes mit Wasser und Magnesia wird das gefällte Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, worauf es beim Erkalten krystallisirt. Da die falsche Angusturarinde kein Strychnin enthält, so ist das dargestellte Brucin stets frei von Strychnin. —

In gleicher Weise wie aus der Angusturarinde kann die Base auch aus den Krähenaugen oder St. Ignatiusbohnen dargestellt werden. Da beide Substanzen auch Strychnin enthalten, so wird das Brucin hier meistens als Nebenproduct bei Darstellung jener Base erhalten. Das Brucin ist in Wasser und besonders in schwachem Alkohol viel leichter löslich als Strychnin, und findet sich daher theils in der Mutterlauge, aus welcher Strychnin herauskrystallisirt, theils in den Abwaschflüssigkeiten, sowohl in dem Waschwasser vom Reinigen des brucinhaltigen Strychnins, wie in dem Waschwasser des mit Kalk oder Magnesia erhaltenen Niederschlags (s. Art. Strychnin).

Nach Corriol[1]) werden die beiden Basen am vortheilhaftesten auf folgende Weise erhalten: die Krähenaugen werden in Wasser gekocht, und wenn sie hinlänglich aufgeweicht sind, gemahlen, wieder in dasselbe Wasser gebracht und nochmals zwei Stunden lang gekocht. Man presst aus und wiederholt das Auskochen noch zweimal. Sämmtliche Flüssigkeiten werden zur Syrupdicke verdampft und so lange mit Alkohol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man entfernt auf diese Weise alle schleimigen Theile, und der Alkohol enthält nur (igasursaures?) Brucin und Strychnin, Farbstoff und ein wenig fette Materie. Man colirt und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus, welchen man zu der ersten Flüssigkeit fügt, worauf man den Alkohol abdestillirt und den Rückstand im Wasserbade zu Extract verdampft. Dieses Extract wird in kaltem Wasser wieder gelöst, wobei etwas fette Materie zurückbleibt;

---

[1]) Journ. d. Pharm. T. XI, p. 495.

man erwärmt die Flüssigkeit und zersetzt sie durch einen Ueberschuss von Kalkmilch, welche das Brucin und Strychnin sammt dem Farbstoff niederschlägt. Man presst den entstandenen Niederschlag aus und trocknet ihn, worauf er zwei- bis dreimal mit starkem siedenden Alkohol behandelt wird. Die Auflösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols eine aus Brucin, Strychnin und Farbstoff bestehende Masse, welche man mit schwachem Alkohol (0,93^0 specif. Gewicht, oder 50^0 Tralles) übergiesst, der das Brucin und den Farbstoff mit Hinterlassung des Strychnins auflöst. Man verdampft die erhaltene Auflösung zur Syrupdicke und sättigt sie kalt mit verdünnter Schwefelsäure, von welcher man einen kleinen Ueberschuss giebt. Nach zwei bis drei Tagen ist alles zu einer krystallinischen Masse von schwefelsaurem Brucin gestanden, welches man durch Auspressen von der anhängenden schwarzen Mutterlauge befreit, in Wasser auflöst, durch Kohle entfärbt, filtrirt und mit Ammoniak niederschlägt. Es ist hier wesentlich, dass man das schwefelsaure Brucin in der Kälte darstellt, weil dieses Salz sonst eine Verbindung mit dem Farbstoff eingehen würde, woraus dieser nur schwierig zu entfernen ist. Die ammoniakalische Flüssigkeit, aus welcher man das Brucin niedergeschlagen hatte, enthält davon noch einen beträchtlichen Theil, der in dem Maasse, als das Ammoniak an der Luft verdampft, herausfällt. Der oben bei dem Behandeln mit schwachem Alkohol gebliebene Rückstand liefert in siedendem Alkohol gelöst das Strychnin durch freiwillige Krystallisation. Die dabei erhaltenen Mutterlaugen enthalten noch Brucin.

Nach Wittstock werden die Krähenaugen mit Branntwein von 0,94 specif. Gewicht einmal aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen, die Krähenaugen im Trockenofen getrocknet, worauf sie sich leicht pulvern lassen. Sie werden alsdann noch zwei- bis dreimal mit Branntwein von gleicher Stärke behandelt und von den vereinigten Flüssigkeiten der Alkohol abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches den Farbstoff nebst Fett und Pflanzensäuren niederschlägt.

Man wäscht den Niederschlag gehörig aus und dampft die davon abfiltrirte Flüssigkeit so weit ein, dass für jede 100 Grm. der angewendeten Krähenaugen 40 bis 50 Grm. Flüssigkeit bleiben, zu welcher Menge man etwa 1,5 Grm. gebrannte Magnesia setzt und damit mehrere Tage lang stehen lässt, um alles Brucin sich ausscheiden zu lassen. Der oben erwähnte Niederschlag liefert getrocknet und mit Alkohol von 0,835 specif. Gewicht behandelt, nach dem Abdestilliren des letztern das Strychnin als weisses krystallinisches Pulver, während Brucin in dessen Mutterlauge zurückbleibt. Am zweckmässigsten soll es indessen sein, das Strychnin sammt seiner Mutterlauge mit sehr verdünnter Salpetersäure, ohne Ueberschuss der letztern, zu sättigen, und bei mässiger Wärme zu verdampfen. Nach dem Erkalten schiesst das Strychninsalz zuerst in weissen, federartigen Krystallen an, die man hinwegnimmt, worauf ein Theil des salpetersauren Brucins in festen Krystallen, das meiste jedoch, wegen fremder Einmengungen als eine gummiartige Masse, sich ausscheidet, die aufs neue mit Magnesia und Alkohol wie oben behandelt wird, um das Brucin krystallisirt zu bekommen. Beim Ausfällen des Brucins durch Magnesia bleibt immer viel davon aufgelöst, welches sich erst in 6 bis 8 Tagen in krystalli-

nischen Körnern absetzt. Duflos neutralisirt die Abwaschflüssigkeiten wie Corriol mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft dann aber die Lösung und versetzt die concentrirte Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt und fällt dann das Brucin mit Ammoniak, worauf weiter wie oben angegeben gereinigt wird.

Wittstock erhielt aus 16 Unzen Krähenaugen 50 Gran salpetersaures Brucin und 40 Gran salpetersaures Strychnin. Merk nimmt an, dass im Durchschnitt 1000 Grm. Krähenaugen 1,25 Grm. Brucin und 6,25 Grm. Strychnin geben. Doch fand er dieses Verhältniss wechselnd, je nach der Methode der Darstellung.

Das Brucin krystallisirt aus einer mit etwas Wasser verdünnten Lösung in Alkohol beim freiwilligen Verdunsten in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen, die oft einige Linien dick werden. Beim schnelleren Abdampfen oder beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung bildet es weisse, perlmutterglänzende, der Borsäure ähnliche Blättchen oder blumenkohlähnliche Zusammenhäufungen.

Das Brucin ist löslich in Wasser und erfordert 850 Thle. kaltes und 500 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung (nach Duflos 320 Thle. kaltes und 150 Thle. siedendes Wasser). Es ist darin um so auflöslicher, je mehr es durch einen Gehalt an Extractivstoffen verunreinigt ist. Es ist leicht löslich in Alkohol, selbst in schwachem, unlöslich in Aether und in fetten Oelen, und in geringer Menge löslich in flüchtigen Oelen. Seine Auflösungen haben einen starken anhaltend bitteren Geschmack. Die alkoholische Lösung von Brucin lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; $[\alpha]\ r = -61^0 27$; Zusatz von Säuren bewirkt eine schwächere Ablenkung.

Das krystallisirte Brucin verwittert etwas an der Luft, es schmilzt einige Grade über 100° C. und verliert sein Krystallwasser vollständig; es erstarrt beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen wachsähnlichen Masse, die gepulvert und mit Wasser übergossen nach einigen Tagen das Krystallwasser wieder aufnimmt. Wenn das Brucin aus den Auflösungen seiner Salze durch kaustisches Alkali niedergeschlagen wird, so scheidet es sich auf dem Boden der Gefässe in Gestalt einer zähen klebrigen Masse aus, die nichts anderes ist, als wasserfreies Brucin, welches, in reines Wasser gebracht, aufschwillt und unter Aufnahme von Krystallwasser zerfällt. Dieses Verhalten des Brucins ist so charakteristisch, dass Robiquet es vorschlägt, um die Verunreinigung des Strychnins mit Brucin nachzuweisen. Das Strychnin wird zu diesem Ende mit einigen Tropfen Säure in heissem Wasser aufgelöst und in der Hitze mit Ammoniak niedergeschlagen. Reines Strychnin bildet alsdann einen pulverigen Niederschlag, während derselbe bei der Gegenwart von Brucin pechartig, dem Gefässe anklebend ist.

Das Brucin wirkt für sich wie in seinen Salzen giftig auf den thierischen Organismus ein; es wirkt hierbei wie das Strychnin hauptsächlich auf das Rückenmark. Das Brucin ist aber viel weniger giftig als das letztere Alkaloid; 4 Gran Brucin tödten ein Kaninchen, 3 Gran bewirkten bei einem Hunde heftige Krämpfe, ohne ihn zu tödten (Pelletier und Caventou). Das Brucin ist bei Lähmungen und bei örtlicher Atrophie angewandt wie das Strychnin, aber in grösseren Gaben,

da es weniger energisch wirkt; dass es gegen Hundswuth besonders wirksam sein sollte, ist erwähnt worden.

Verwandlungen des Brucins.

Dieses Alkaloid erleidet bei Einwirkung anderer Körper mannigfache Veränderungen und bildet gleichzeitig verschiedene Zersetzungsproducte durch Umsetzung der einzelnen in diesem Körper enthaltenen Radicale.

1. Durch trockene Destillation giebt das Brucin, da es nicht flüchtig ist, die gewöhnlichen Zersetzungsproducte (brennbares Gas, wenig Kohlensäure, brenzliches Oel u. s. w.), die nicht näher untersucht sind.

2. Durch Sauerstoff. Das freie oder an Säuren gebundene Brucin verändert sich auch in Lösung nicht an der Luft. Bei der Zersetzung einer Brucinsalzlösung durch Elektrolyse scheidet sich am negativen Pol unverändertes Brucin ab, am positiven Pol zeigt sich aber eine blutrothe oder braune Färbung der Lösung, ohne dass hier Sauerstoff frei wird. Diese Färbung unterscheidet das Brucin wesentlich von Morphin.

3. Durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird das Brucin beim Erhitzen, wie Baumert zuerst fand und Merck[1]) bestätigte, in der Weise zersetzt, dass sich Methyloxydhydrat und Ameisensäure bilden, neben anderen nicht näher untersuchten Producten. Man verfährt so, dass man zu dem Gemenge von Braunstein und Brucin verdünnte Schwefelsäure setzt (auf 1 Thl. Brucin $4^1/_2$ Thle. Schwefelsäure und 10 Thle. Wasser) und dann destillirt, so zwar dass die weniger flüchtigen Producte in die Retorte zurückfliessen. Das saure Destillat wird über Kreide rectificirt, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Kali geschüttelt und über Chlorcalcium rectificirt. Das Destillat ist dann selten reiner, meistens wasserhaltender Methylalkohol (Holzgeist). Dieses Product giebt mit Silberoxyd bei Zusatz von Barytwasser gekocht einen Silberspiegel neben einem löslichen Barytsalz, aus dem sich bei Zusatz von Schwefelsäure eine flüchtige Säure von stechendem Geruch entwickelt. Auch bei der Zersetzung von Brucin mit Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd bildet sich nach Baumert[2]) Methylalkohol.

4. Durch Bleihyperoxyd wird das Brucin beim Kochen damit unter Zutröpfeln von Schwefelsäure zersetzt; ward das Kochen fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr von Ammoniak gefällt wird, so giebt das Filtrat beim Abdampfen im Wasserbade eine dunkle Masse, aus welcher siedender, absoluter oder 90procentiger Alkohol einen Theil auflöst, während der Rückstand sich in kochendem wasserhaltenden Weingeist löst. Die Lösung in absolutem Alkohol hinterlässt beim Abdampfen eine braune amorphe Masse, die einen bittern Geschmack hat, in Aether kaum löslich ist, sich aber in Wasser mit braungelber, in Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst; Salzsäure und Alkalien lösen sie mit gelber Farbe.

Die Lösung in wässerigem Weingeist giebt einen schwarzen Kör-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 341 Anmerk.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 397; Pharm. Centralbl. 1849, S. 641; — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 381.

34*

per, der in dünnen Schichten tief roth erscheint; er ist in Aether und in absolutem Alkohol unlöslich, löst sich aber vollständig in Wasser wie in wässerigem Weingeist mit weinrother Farbe, die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Säuren intensiver, und durch Zusatz von Alkalien erhält sie einen Stich ins Braunrothe, durch Bleiessig wird sie gelb; er löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge mit rothgelber Farbe auf (E. Marchand).

5. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird das Brucin in ähnlicher Weise wie durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure zersetzt; es bildet sich Holzgeist, aber gleichzeitig viel Kohlensäure und Ameisensäure.

6. Durch Salpetersäure erleidet das Brucin höchst wichtige Umänderungen. Mit Salpetersäure zusammengebracht, löst die Base sich mit scharlachrother bis tief blutrother Farbe, die um so lebhafter ist, je reiner das Brucin war; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit zuerst gelb, dann grüngelb. Die rothe Lösung wird auf Zusatz von Zinnchlorür schön violett, indem zugleich ein violetter Niederschlag sich abscheidet. Die rothe Lösung des Brucins wird durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure gelb, und wird dann auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr roth.

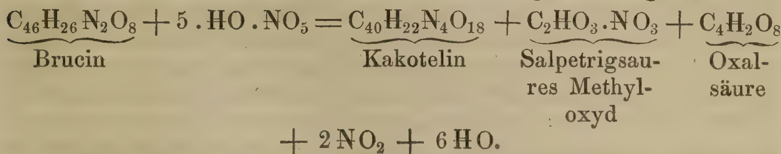
Die Färbung des Brucins durch Salpetersäure lässt es leicht von Strychnin oder Morphin unterscheiden, und dient dazu, um selbst Spuren von Brucin im Strychnin nachzuweisen (s. Strychnin). Die Zersetzung, welche das Brucin durch die Einwirkung der Salpetersäure erleidet, ist früher von Gerhardt [1]), Liebig [2]), Laurent [3]) und von Rosengarten [4]), zuletzt von Strecker [5]) untersucht. Man erhält hierbei flüchtige Producte und nicht flüchtige Körper. Gerhardt hatte bei Zersetzung von Brucin mit Salpetersäure in der Kälte weder Kohlensäure noch salpetrige Säure erhalten, aber ein eigenthümlich reinetteartig riechendes Gas, welches mit grünlich blauer Flamme brennt, und sich in Eisenvitriollösung mit schwarzer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Gerhardt hielt dieses Gas für salpetrigsaures Aethyloxyd, Laurent condensirte das Gas, und erhielt eine Flüssigkeit, die er bei + 10° C., ohne zu sieden, überdestillirte, und die er demnach für salpetrigsaures Aethyloxyd erklärte.

Liebig condensirte das bei Einwirkung von (wahrscheinlich verdünnter) Salpetersäure auf Brucin entstehende Gas, und erhielt eine erst etwas über + 70° C. siedende Flüssigkeit, welche unzweifelhaft salpetersaures Methyloxyd war. — Rosengarten erhielt bei der Analyse des gereinigten und getrockneten Gases Kohlenstoff und Wasserstoff im Aequivalentenverhältniss von 4 zu 6, wonach es keine Aethylverbindung sein konnte.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem., Bd. XXVIII, S. 37; Pharm. Centralbl. 1843, S. 157; Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 1105; Compt. rend. des trav. de chim. Avril 1845; Pharm. Centralbl. 1845, S. 319. — [2]) Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 94; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 629; — [3]) Laurent, Compt. rend. de l'acad. T. XXII, p. 633; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 463; T. XXIV, p. 315; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 348; Pharm. Centralbl. 1847, S. 79; 1848, S. 335; 1849, S. 109; — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 111; Pharm. Centralbl. 1849, S. 199. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 76; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 437; Pharm. Centralbl. 1854, S. 652; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 520; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLII, p. 366.

Strecker hat nun endlich unzweifelhaft nachgewiesen, dass bei der Zersetzung von Brucin mit starker Salpetersäure sich salpetrigsaures Methyloxyd und reichlich Stickoxyd bilde, und zugleich Kohlensäure entwickelt werde, während im Rückstand Oxalsäure neben einer Nitroverbindung, dem Kakotelin, bleibt. Die Kohlensäure scheint hier nur ein Product der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Oxalsäure zu sein, danach ist die Zersetzung dann folgende:



$$\underbrace{C_{46}H_{26}N_2O_8}_{\text{Brucin}} + 5\,.\,HO\,.\,NO_5 = \underbrace{C_{40}H_{22}N_4O_{18}}_{\text{Kakotelin}} + \underbrace{C_2HO_3\,.\,NO_3}_{\text{Salpetrigsaures Methyloxyd}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

$$+ 2\,NO_2 + 6\,HO.$$

Wird das wasserfreie Brucin mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht übergossen, so findet eine lebhafte Einwirkung, und in Folge dessen starke Erhitzung statt, so dass es nöthig ist die Masse abzukühlen. Gehen die sich entwickelnden Gase durch Kalilauge und dann durch Eisenvitriollösung, welche Flüssigkeit Kohlensäure und Stickoxyd absorbiren, danach durch ein auf etwa — 40°C. abgekühltes Uförmiges Rohr, so verdichtet sich hier das salpetrigsaure Methyloxyd (etwa $^1/_7$ oder $^1/_8$ vom Gewicht des Brucins) als eine durch gelöstes Stickoxyd gelblich oder grünlich gefärbte, bei etwa — 12°C. siedende Flüssigkeit. Zugleich entweicht fortwährend Stickoxydgas. Diese Flüssigkeit ward der ähnlichen Eigenschaften wegen von Gerhardt und Laurent für salpetrigsaures Aethyloxyd gehalten. Die rothe salpetersaure Lösung enthält einen nicht flüchtigen Körper, den Laurent unrein erhielt und Kakothelin nannte, er gab ihm die Formel $C_{42}H_{22}N_2O_{20}$; Strecker hat diesen Rückstand zuerst näher untersucht und gezeigt, dass er Oxalsäure und zugleich eine Nitroverbindung von schwach basischen Eigenschaften enthält, die er Kakotelin nennt; ihre empirische Formel ist $C_{40}H_{22}N_4O_{18}$; sie ist wahrscheinlich eine Binitroverbindung: $C_{40}H_{22}(NO_4)_2\,N_2O_{10}$, und ist dann die Nitroverbindung eines unbekannten Körpers: $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$.

Wird die rothe Lösung von Brucin in Salpetersäure, nachdem sich der Methylsalpeteräther entwickelt hat, nach Zusatz von Wasser gekocht, so bilden sich durch gegenseitige Zersetzung von Oxalsäure und Salpetersäure reichliche Mengen von Kohlensäure und salpetriger Säure. Wird die saure Lösung, gleichgültig ob sie nach der Zersetzung gekocht war oder nicht, mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Kakotelin in orangegelben Flocken ab. Aus dem eingedampften Filtrat krystallisirt dann Oxalsäure; beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser scheidet sich noch mehr Kakotelin ab. Auch durch Versetzen der salpetersauren Lösung mit Alkohol wird die Nitrobase gefällt. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und Fällen wird sie rein in orangegelben Blättchen erhalten. Das Kakotelin löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, noch weniger in Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Es enthält Krystallwasser, aus Salzsäure abgeschieden 1 Aeq., aus Salpetersäure gefällt 2 Aeq., welches es bei 100°C. verliert; bei höherer Temperatur zersetzt es sich rasch. Das Kakotelin färbt sich, selbst in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt, oberflächlich braun schon im zerstreuten Licht.

Lässt man das Kakotelin einige Stunden in der sauren Flüssigkeit,

in welcher es sich bildete, so verwandelt es sich in eine chromgelbe Substanz, die in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen verpufft. Das Kakotelin ist eine sehr schwache Base, und verbindet sich wie diese nicht bloss mit Säuren, sondern auch mit stärkeren Basen.

Löst man die Base in Salpetersäure oder Salzsäure, so wird aus dieser Lösung die Base durch überschüssiges Wasser rein abgeschieden, während in der concentrirten Lösung unzweifelhaft eine Verbindung enthalten ist. Chlorwasserstoff-Kakotelin bildet sich beim Auflösen der Base in starker Salzsäure; wird dann Platinchlorid zugesetzt, so bilden sich beim Stehen der Flüssigkeit voluminöse gelbe Krystallnadeln, und nach und nach erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Chlorwasserstoff-Kakotelin-Platinchlorid: $C_{40}H_{22}N_4O_{18} . HCl + PtCl_2$, welches durch Auswaschen mit Aetherweingeist und Auspressen zwischen Papier rein erhalten wird. Es ist ein citrongelbes krystallinisches Pulver, löst sich ein wenig selbst in Aether-Weingeist und zersetzt sich beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen.

Aus der Lösung von Kakotelin in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Abwaschen mit Alkohol noch Schwefelsäure enthalten.

Das Kakotelin löst sich in Ammoniak, wie in Kalilauge oder Natronlauge oder Barytwasser; die ammoniakalische Lösung ist gelb, durch Erhitzen wird sie grün und dann braun. Die Lösung in Kali ist bräunlich gelb.

Kakotelin-Baryt: $BaO . C_{40}H_{22}N_4O_{18} + 7 HO$. Beim Kochen von Kakotelin mit kohlensaurem Baryt entweicht Kohlensäure, und es bildet sich eine tief braun gefärbte Lösung, aus welcher sich nach dem Filtriren die Verbindung beim Abdampfen, reichlicher durch Zusatz von Alkohol abscheidet. Der Kakotelin-Baryt ist ein braunes amorphes Pulver, in Wasser mit brauner Farbe löslich; er verliert bei 120° C. 10,5 Proc. oder 7 Aeq. Wasser.

Kakotelin-Bleioxyd ist ein gelber flockiger Niederschlag, der sich aus einem Gemenge von salpetersaurem Kakotelin und essigsaurem Bleioxyd bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak abscheidet; der Niederschlag enthielt 57,6 Proc. Oxyd oder auf 1 Aeq. Kakotelin ungefähr 6 Aeq. Oxyd.

Kakotelin-Silberoxyd, wie die Bleiverbindung dargestellt, wird als ein gelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher 21,6 Proc. Silber oder etwas mehr als 1 Aeq. Silberoxyd auf 1 Aeq. Kakotelin enthielt.

7. Durch salpetrige Säure. Wird Brucin in überschüssiger starker Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Kali versetzt, so entwickelt sich ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (Hofmann[1]), was, wie aus Strecker's Untersuchung hervorgeht, nur salpetrigsaures Methyloxyd sein kann.

8. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Brucin zuerst hellroth, dann gelb und zuletzt grünlich und gelb gefärbt.

9. Durch Chlor wird das Brucin sowohl trocken, wie in wässeriger oder saurer Lösung zerstört. Brucin, in Wasser vertheilt, wird beim Hineinleiten von Chlorgas zuerst gelöst, indem sich salzsaures

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 368.

Salz bildet, beim weiteren Zuleiten von Chlor wird die Lösung nicht getrübt, sie färbt sich bald gelblich, dann hellroth und darauf dunkelroth; die Färbung nimmt bei weiterem Hineinleiten von Chlor wieder ab und wird wieder gelblich, während sich gelbgefärbte Flocken in geringer Menge abscheiden. Bei dieser Einwirkung entsteht durch Zersetzung von Brucin reichlich Salzsäure, und die Flüssigkeit ist daher, auch wenn nur Brucin und Wasser genommen war, stark sauer.

Wird die saure dunkelrothe Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich eine flockige, nach dem Auswaschen und Trocknen weisse, amorphe, glänzende, harzartige Substanz aus, die einen bittern Geschmack hat, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, beim Verdunsten aber nicht krystallisirt; 0,2 Grm. dieser Substanz zeigten auf ein Kaninchen keine Einwirkung.

Eine Lösung von Brucin in Säuren wird durch Chlorgas in ähnlicher Weise zersetzt (Pelletier[1]).

10. Durch Brom[2]) in alkoholischer Lösung wird das Brucin schnell violett gefärbt. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Brucin in Wasser mit einer Lösung von Brom in schwachem Alkohol versetzt, so scheidet sich fast augenblicklich ein harzartiger Körper ab. Man setzt so lange von der Bromlösung zu der Brucinlösung, bis etwa $^1/_3$ oder $^1/_4$ der Base in die harzartige Substanz umgewandelt ist; man giesst dann die Flüssigkeit ab und versetzt sie mit Ammoniak. Der so erhaltene Niederschlag wird nach dem Filtriren und Abwaschen in schwachem kochenden Alkohol gelöst, die Flüssigkeit zuerst mit siedendem noch schwächerem Alkohol, dann mit etwas kochendem Wasser versetzt, bis sie anfängt sich zu trüben. Beim Erkalten scheiden sich nun hellbraune Nadeln von Brombrucin ab, dessen Zusammensetzung, nach Laurent, $C_{46}{H_{25} \atop Br}N_2O_8$ ist. Das Brombrucin färbt sich mit Salpetersäure nicht mehr roth (Laurent)[3]).

11. Durch Jod. Dieses Halogen verbindet sich nach Pelletier und Regnault[4]) mit dem Brucin direct und in verschiedenen Verhältnissen ohne Entziehung von Wasserstoff; hierbei entsteht zu gleicher Zeit nur dann Jodwasserstoff-Brucin, wenn Brucin und Jod in alkoholischer Lösung auf einander einwirken; bei Gegenwart von Wasser erfolgt die Verbindung dagegen ohne Bildung von Jodwasserstoff (Pelletier).

a. $4\,C_{46}H_{26}N_2O_8 + 3\,I$ wird als ein röthlich gelber Niederschlag erhalten, wenn man in der Kälte zu einer alkoholischen Lösung von Brucin etwas alkoholische Jodlösung setzt.

b. $2\,C_{46}H_{26}N_2O_8 + 3\,I$ wird erhalten, wenn man Brucin mit Wasser und trockenem oder in Alkohol gelöstem Jod zusammenreibt, unter Vermeidung eines Ueberschusses von Jod. Oder man versetzt eine alkoholische Lösung von Brucin mit einer alkoholischen Lösung von Jod unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren. Das so erhaltene Jodbrucin ist ein gelbbraunes Pulver, welches sich in sieden-

---

[1]) Journ. d. Pharm. Avril 1808; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 53.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XXIV, p. 302; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 15; Pharm. Centralbl. 1849, S. 106; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 629. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.], T. LXIII, p. 176; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 121. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 61.

dem Alkohol löst, beim Erkalten aber nicht krystallisirt. Wird es mit einer verdünnten Säure erhitzt, so bildet sich ein Brucinsalz unter Abscheidung von Jod; mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, giebt es Jodsilber.

c. Wird Brucin mit hinreichend Jod zusammengerieben, und die Flüssigkeit gekocht, so bildet sich $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 3I$, eine braune harzartige Masse, in der Wärme weich, nach dem Erkalten hart und brüchig. Sie löst sich in kochendem Alkohol und wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Brucinsalz und Abscheidung von Jod zersetzt. Dieselbe Verbindung soll erhalten werden durch Fällen von gelöstem Jodwasserstoff-Brucin mit einer Lösung von Jodsäure.

12. Durch Jodäthyl. Das Brucin enthält noch durch Radicale ersetzbaren Wasserstoff; wird eine alkoholische Lösung von Brucin mit überschüssigem Jodäthyl gemischt, so bilden sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit Krystalle von Jodwasserstoff-Aethylbrucin: $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{25}\\C_4H_5\end{matrix}\right\} N_2O_8 . IH + HO$. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich reichlich in heissem Alkohol, und ist leicht krystallisirbar.

Wird das Jodwasserstoff-Aethylbrucin mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich Jodsilber ab, während reines Aethylbrucin in Lösung bleibt. Das Aethylbrucin ist bis jetzt nicht im festen Zustande erhalten, es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch, sie färbt sich beim Verdampfen. Mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, zeigt das Aethylbrucin die gleiche Reaction, wie reines Brucin.

Das Aethylbrucin ist eine starke Base; es zieht die Kohlensäure der Luft begierig an, zersetzt die Ammoniaksalze, fällt Eisenoxyd, Thonerde und Zinkoxyd aus ihren Lösungen, wobei ein Ueberschuss von Aethylbrucin die beiden letzten Oxyde wieder löst. Es neutralisirt die Säuren vollständig; die Lösungen der Salze färben sich leicht beim Verdampfen sowohl in wässeriger wie in alkoholischer Lösung, und sind daher schwierig in grösserer Menge rein zu erhalten.

Das Chlorwasserstoff-Aethylbrucin und das salpetersaure Salz sind krystallisirbar; die Lösung der Chlorwasserstoffverbindung giebt mit Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag von Chlorwasserstoff-Aethylbrucin-Platinchlorid: $C_{50}H_{30}N_2O_8 . HCl + PtCl_2$; es ist löslich in kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab (Gunning [1]). *Fe.*

Brucinsalze. Die Brucinsalze bilden sich leicht durch Vereinigung der Säure mit Brucin, sie schmecken bitter, und sind fast alle krystallisirbar, sie lösen sich in der Kälte meistens schwierig in Wasser und Alkohol, ihre Lösungen reagiren theils neutral theils sauer. Aus den gelösten Brucinsalzen wird das Brucin durch alle Alkalien, durch Magnesia und durch Morphin wie Strychnin gefällt, jedoch nicht bei Gegenwart von Weinsäure. Nach v. Planta sind die Reactionen der Brucinsalze folgende: Reine und kohlensaure Alkalien geben bei hin-

---

[1]) Journ. f. prakt Chem. Bd. LXVII, S. 46; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1856, S. 546.

reichender Concentration der Lösungen einen dichten pulvrigen Niederschlag; Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen die Salze erst nach einiger Zeit. Doppelt-kohlensaures Natron giebt in einigen Stunden einen weissen krystallinischen Niederschlag, ebenso verhält sich das phosphorsaure Natron, nur fällt dasselbe nicht das salpetersaure Brucin. Platinchlorid giebt einen dichten, feinkörnigen, gelben Niederschlag, der in Salzsäure wenig löslich ist; Goldchlorid giebt eine röthlichbraune Fällung; mit Quecksilberchlorid wird ein dichter pulvriger, nicht gallertartig werdender Niederschlag, mit Rhodankalium theils ein unkrystallinischer, theils ein krystallinischer Niederschlag erhalten, Jodkalium bringt in concentrirten Lösungen einen krystallinischen Niederschlag hervor; Jodtinctur fällt die Lösungen kermesbraun, Jodsäure giebt keine Fällung; Pikrinsäure giebt einen gelben Niederschlag; die durch Gerbsäure erhaltene Fällung ist pulvrig, nicht in Salzsäure löslich (v. Planta). Eine Lösung von Brucinsalzen in hinreichend (200 bis 500 Thln.) Wasser, giebt mit Weinsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, beim Zumischen von zweifach-kohlensauren Alkalien keine Trübung (Oppermann [1]).

Die characteristische durch Salpetersäure hervorgebrachte Farbenveränderung zeigt sich in gleicher Weise bei den Brucinsalzen wie beim reinen Brucin (s. S. 532).

Chlorsaures Brucin. Verdünnte Chlorsäure löst Brucin beim Erwärmen auf, indem die Flüssigkeit sich roth färbt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in etwas gefärbten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Es sind farblose rhombische Blättchen; beim Erhitzen zersetzen sie sich plötzlich.

Chlorwasserstoff-Brucin: $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCl$ (bei 140°C. getrocknet). Durch Auflösen von Brucin in verdünnter heisser Salzsäure und Erkalten wird die Chlorwasserstoffverbindung in kleinen vierseitigen, schief abgestumpften Prismen erhalten, die sich an der Luft nicht verändern, aber leicht in Wasser löslich sind.

Chlorwasserstoff-Brucin-Platinchlorid, $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCl + PtCl_2$ (bei 120°C. getrocknet), wird durch Fällen von salzsaurem oder schwefelsaurem Brucin mit Platinchlorid als ein krystallinischer schön gelber Niederschlag erhalten, der in Wasser schwer löslich ist.

Chlorwasserstoff-Brucin-Quecksilberchlorid: $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCl + 2 HgCl$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine alkoholische Lösung von salzsaurem Brucin mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt; der erhaltene Krystallbrei wird mit etwas Alkohol und concentrirter Salzsäure versetzt gelinde erwärmt, worauf er sich klar löst, und beim Erkalten die Verbindung in grossen farblosen Nadeln abscheidet, die zuerst mit viel Wasser, zuletzt mit starkem Alkohol abgewaschen werden (Hinterberger [2]).

Essigsaures Brucin ist ein sehr leicht lösliches, nicht krystallisirbares Salz.

Ferridcyanwasserstoff-Brucin. Man erhält diese Verbindung durch Mischen einer kalt gesättigten Lösung von Ferridcyan-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 811; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 57; Pharm. Centralbl. 1846, S. 143. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 313.

kalium mit einer kalten Lösung eines Brucinsalzes. Das Salz ist dunkelgelb krystallinisch, es verhält sich sehr ähnlich dem Ferrocyanwasserstoff-Brucin, nur ist es etwas weniger leicht zerlegbar (Brandes[1]).

Ferrocyanwasserstoff-Brucin: $2 (C_{46} H_{26} N_2 O_8) . H_2 Cfy + 2 HO$. Man fällt eine Lösung von Brucinsalz, am besten salpetersaures Salz, mit einer Lösung von Ferrocyankalium; es scheiden sich krystallinische Nadeln von lebhaftem Glanz ab, die zwischen Fliesspapier ausgepresst und dann über Chlorcalcium getrocknet werden. Das Salz ist in der Kälte in Wasser schwer löslich, in Alkohol löst es sich in der Kälte kaum mehr, in der Wärme dagegen viel leichter. Das Salz ist sehr hygroskopisch; für sich bei 100° C. erwärmt oder mit Wasser gekocht, zerlegt es sich unter Entwickelung von Blausäure, wobei sich aus der wässerigen Lösung ein blauer Niederschlag abscheidet (Brandes).

Saures Ferrocyanwasserstoff-Brucin (?). Wird eine alkoholische Lösung von Brucin mit einer alkoholischen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt, so bildet sich ein weisser amorpher Niederschlag, der sich in überschüssigem Brucin löst. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol kaum löslich, sie zeigt eine saure Reaction und neutralisirt die Alkalien, doch lassen sich keine Verbindungen damit erhalten; dagegen bilden sich verschiedene Zersetzungsproducte. Auch durch Erwärmen im trockenen Zustande wird sie leicht zersetzt. Sie ist vielleicht saures Ferrocyanwasserstoff-Brucin (Brandes).

Fluorwasserstoff-Brucin. Wird Brucin in der Wärme in mässig concentrirter Fluorwasserstoffsäure gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in kleinen farblosen Prismen ab. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; in Alkohol löst es sich in der Kälte kaum, und selbst beim Erwärmen nur wenig. Die Krystalle verlieren bei 100°C. 3,3 Proc. Wasser, entsprechend 3 Aeq. Wasser auf 2 Aeq. Brucinsalz (Elderhorst[2]).

Jodsaures Brucin. Wird eine verdünnte Lösung von Jodsäure mit Brucin neutralisirt, so wird eine neutral reagirende Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich beim Verdampfen ein basisches und ein saures Salz abscheidet. Das erstere krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, seideglänzenden Nadeln, die basisch reagiren; dieses basische Salz scheint sich sehr leicht zu bilden, denn es scheidet sich zuweilen selbst aus sauren Lösungen ab.

Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen, harten, vierseitigen Nadeln; es röthet Lackmus (Pelletier).

Jodwasserstoff-Brucin, $C_{46} H_{26} N_2 O_8 . HI + 4HO$ bildet sich direct. Es krystallisirt aus seiner Lösung leicht in Blättchen oder kurzen Nadeln; es ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; in Alkohol löst das Salz sich reichlicher als in Wasser.

Oxalsaures Brucin krystallisirt besonders leicht aus saurer Lösung in langen, nadelförmigen Krystallen; es löst sich kaum in absolutem Alkohol.

Phosphorsaures Brucin. Bis jetzt sind zwei Verbindungen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 266; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 und 1848, S. 629; Pharm. Centralbl. 1848, S. 772.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 79.

der Art dargestellt, eine den neutralen und eine den sauren phosphorsauren Salzen entsprechend.

1. Neutrales Salz: $2(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO).HO.PO_5$. Beim Digeriren von dreibasischer Phosphorsäure mit überschüssigem Brucin löst sich die Base leicht auf; durch Concentriren und Abkühlen der Lösung erhält man das Salz in kurzen dicken Säulen krystallisirt. Das krystallisirte Salz ist in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser sogar in jedem Verhältniss löslich, es schmilzt für sich erhitzt bei 100° C. in seinem Krystallwasser zu einer harzartigen Masse, die schwierig ganz austrocknet. Das krystallisirte Salz verliert über Schwefelsäure den grössten Theil des Krystallwassers, und das so getrocknete Salz schmilzt dann bei 100° C. nicht mehr. Die wässerige Lösung reagirt neutral (Anderson [1]).

2. Saures Salz. Das Salz bildet sich sehr leicht bei Anwendung von überschüssiger Phosphorsäure; es krystallisirt in grossen rechtwinkligen vierseitigen Tafeln, welche leicht löslich sind und an der Luft verwittern (Anderson).

Phosphorsaures Brucin-Natron: $(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO).NaO, HO.PO_5$. Dieses Salz bildet sich durch Digeriren von saurem phosphorsauren Natron mit Brucin, es krystallisirt in kurzen dicken Säulen (Anderson).

Pikrotoxinsaures Brucin. Man erhitzt Pikrotoxinsäure mit Brucin und Wasser; aus der siedenden Lösung krystallisirt das Salz in seidenartigen, biegsamen, weissen Nadeln.

Salpetersaures Brucin: $C_{46}H_{26}N_2O_8, HO.NO_5 + 4HO$. Das Salz wird durch Auflösen von Brucin in sehr verdünnter Salpetersäure erhalten; es krystallisirt in farblosen, vierseitigen mit zwei Flächen zugeschärften Prismen; es ist in Wasser weniger löslich und krystallisirt leichter, als das entsprechende Strychninsalz. Durch überschüssige Salpetersäure wird das Salz geröthet. Die Krystalle werden beim Erhitzen für sich auch zuerst roth, dann schwarz, und verpuffen zuletzt unter Feuererscheinung.

Unterschwefligsaures Brucin: $C_{46}H_{26}N_2O_8, HO.S_2O_2 + 5HO$. Dieses Salz bildet sich, wenn eine Lösung von Brucin, mit Weingeist und Schwefelammonium versetzt, einige Zeit der Luft ausgesetzt wird. Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt in prismatischen Nadeln, welche sich in 105 Thln. kaltem Wasser lösen; lufttrocken haben sie die angegebene Zusammensetzung; über Schwefelsäure getrocknet verlieren sie 1 Aeq. Wasser (How [2]).

Weinsaures Brucin. Die Base verbindet sich mit Weinsäure zu neutralem und zu saurem Salz; man erhält diese Salze durch Auflösen von Brucin in wässeriger Weinsäure, oder durch Mischen von alkoholischen Lösungen der Säure und Base in den entsprechenden Gewichtsmengen. Die Salze sind löslich, ihre wässerige Lösung wird durch Kali nicht gefällt; hierdurch unterscheidet sich Brucin vom Strychnin, und beide lassen sich auch dadurch trennen, da die letztere Base auch bei Gegenwart von Weinsäure durch Kali vollständig gefällt wird.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 58; Philosoph. Magaz. [3.] Bd. XXXIII, S. 163; Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 682; Journ. de pharm. [3.] T. XIV, p. 49; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 629.

[2]) Edinb. New. Phil. Journ. (new Ser. Vol. XCVII; Pharm. Centralbl. 1855, S. 95; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 571.

Pasteur [1]) hat die Salze der rechtsdrehenden (gewöhnlichen) und die der linksdrehenden Weinsäure (Antiweinsäure) genauer untersucht.

1. Salze der rechtsdrehenden Weinsäure. a. Neutrales Salz: $2(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO) . C_8H_4O_{10} + 16$ aq. oder $+ 11$ aq. Dieses Salz bildet sich, wenn Weinsäure und Brucin in Lösung genau in dem nöthigen Verhältniss mit einander gemischt werden. Beim Lösen von Brucin in heisser wässeriger Weinsäure scheidet sich das Salz beim Erkalten in regelmässigen durchsichtigen Krystallen ab, welche 16 Aeq. Krystallwasser enthalten, bei 100° C. verlieren sie 15 Aeq., erst bei 150° C. das 16. Aeq. Wasser.

Wird Brucin und Weinsäure in der nöthigen Menge von 95procentigem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz in durchsichtigen Blättchen ab, welche 11 Aeq. Krystallwasser enthalten, von denen 10 Aequivalente bei 100° C. entweichen, das elfte erst bei 150° C. fortgeht, bei welcher Temperatur das Salz aber auch schon sich zu färben anfängt.

Das neutrale weinsaure Brucin löst sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser.

b. Saures Salz: $(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO) . HO . C_8H_4O_{10}$. Beim Mischen von Weinsäure und Brucin in dem angegebenen Verhältniss in wässeriger oder weingeistiger Lösung scheidet das saure Salz sich als ein körnig krystallinisches Pulver vollständig ab. Das Salz ist schwer löslich, die Krystalle sind wasserfrei; erst wenn es auf 200° C. erhitzt ist, zeigt es eine schwach gelbliche Färbung.

2. Salze der linksdrehenden Weinsäure. a. Neutrales Salz: $2(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO) . C_8H_4O_{10} + 28$ aq. Diese Verbindung scheidet sich beim Mischen der Säure und der Base in passendem Verhältniss in wässeriger oder weingeistiger Lösung ab. Die Krystalle setzen sich erst nach einigen Stunden ab, und beim ruhigen Stehen sind nach 12 bis 24 Stunden die Wände des Gefässes mit grossen weissen seideglänzenden Krystallwarzen bedeckt. Die Krystalle haben die gleiche Zusammensetzung, ob sie aus wässeriger oder weingeistiger Lösung erhalten wurden. Das Salz löst sich sehr leicht in heissem, aber nur wenig in kaltem Wasser. Die Krystalle verwittern bei Sommerwärme leicht; bei 100° C. verlieren sie 27 Aeq. Wasser, bei 140° bis 150° C. getrocknet sind sie wasserfrei, bei letzterer Temperatur fängt aber auch das Salz schon an sich zu zersetzen.

b. Saures Salz: $(C_{46}H_{26}N_2O_8 . HO) . HO . C_8H_4O_{10} + 10$ aq. Das Salz wird durch Auflösen von Brucin in heisser wässeriger Säure, sowie durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Säure und Base erhalten. Es krystallisirt aus der wässerigen wie aus der alkoholischen Lösung in seideglänzenden, aus feinen sehr voluminösen Nadeln bestehenden Büscheln, die sich schwierig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösen; sie verwittern gern an trockener Luft, bei 100° C. verlieren sie 9 Aeq. Krystallwasser, bei 150° C. getrocknet sind sie wasserfrei.

Rhodanwasserstoff-Brucin [2]): $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCyS_2$. Man

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 452; Jahesber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 420. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 219; Pharm. Centralbl. 1848, S. 247; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 629.

löst Brucin in wässeriger Schwefelblausäure; durch Krystallisation erhält man das Salz in wasserhellen Blättchen, welche wasserfrei sind, und bei 100° C. nicht schmelzen. — Wird die Lösung eines Brucinsalzes mit Rhodankalium versetzt, und bleibt das Gemenge 24 Stunden ruhig stehen, so findet sich das Salz in Gestalt eines Netzwerkes von feinen Krystallen ausgeschieden, während es sich bei starkem Schütteln der Lösung schnell, aber pulverförmig und amorph absetzt (Dollfus).

Schwefelsaures Brucin. 1) Neutrales Salz: $C_{46}H_{26}N_2O_8$, $HO.SO_3 + 7$ aq. (Regnault). Durch Sättigen von Brucin mit Schwefelsäure dargestellt. Das Salz krystallirt in langen vierseitigen Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Bei 130° C. verliert es alles Krystallwasser.

2) Saures Salz. Wird neutrales schwefelsaures Brucin mit etwas Schwefelsäure versetzt, so krystallisirt beim Abdampfen ein saures Salz aus, das durch Abwaschen mit Aether von der anhängenden freien Säure gereinigt wird.

Doppelsalze von schwefelsaurem Brucin mit Eisen- oder Kupfersalz bilden sich, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxyd mit Brucin versetzt, es wird dadurch nur ein Theil der Metallbase ausgeschieden, das Doppelsalz bleibt in Lösung.

Ueberchlorsaures Brucin. Man sättigt verdünnte Ueberchlorsäure mit reinem Brucin; es bilden sich blass gelbliche glänzende Prismen. Dieses Salz löst sich in der Kälte wenig, in der Wärme etwas mehr in Wasser oder Alkohol. Es verliert bei 170° C. 5,4 Proc. Wasser. Bei höherer Temperatur explodirt es (Bödecker[1]).

Ueberjodsaures Brucin. Man löst Brucin in warmer sehr verdünnter Ueberjodsäure, und verdunstet die Auflösung bei Abschluss der Luft. Leichter als mit festem Brucin wird die Verbindung erhalten, wenn man in Alkohol gelöstes Brucin mit Ueberjodsäure versetzt, und die Lösung bei 30° bis 40° C. abdampft (Langlois[2]). Das überjodsaure Brucin bildet gelbliche stark glänzende Prismen, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion und mit schwachem Geräusch, nach Langlois. Das Salz ist in der Wärme ziemlich leicht in Wasser oder Alkohol löslich; beim Abdampfen an der Luft zersetzt es sich, wobei sich die Lösung bräunt (Bödecker). *Fe.*

Brucit, Nemalith, Talkhydrat, rhomboëdrischer Kuphon-Glimmer, Lancasterit, *Magnesie hydratée*, *Hydrate of Magnesia*, *native Magnesia*. Nach den Analysen des Brucit von Hoboken in New-Jersey nach Bruce[3]), des von demselben Fundorte nach Stromeyer[4]), des von der shetländischen Insel Unst nach Fyfe[5]), des von Texas nach J. L. Smith, G. J. Brush und Wurtz[6]) ist der Brucit nach der Formel $MgO.HO$ zusammengesetzt, zum Theil mit etwas FeO. Das rhomboëdrisch krystallisirende Mineral, mit der Grundgestalt $R = 82^0 15'$, gewöhnlich die Combination $0R.\infty R$ bildend, erscheint meist in tafelartigen Krystalllamellen, welche zu schaligen und

[1]) Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. LXXI, S. 62; Pharm. Centralbl. 1849, S. 810; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 382. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 254; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 174. — [3]) Amer. Min. Journ. T. I, p. 30. — [4]) Untersuch. S. 409. — [5]) Edinb. phil. Journ. n. S. T. VIII, p. 352. — [6]) Sillim. Journ. T. XV, p. 214.

stengligen Massen verwachsen sind, zuweilen ist es auch faserig. Es ist sehr vollkommen spaltbar parallel den Basisflächen, die dünnen Blättchen sind biegsam. Farblos, weiss, graulich, grünlich, bläulich, durchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, perlmutterglänzend auf oR und den Spaltungsflächen, seideglänzend in faserigen Aggregaten, Strich weiss; Härte = 2,0, milde; specif. Gewicht = 2,3 bis 2,4. Der Brucit giebt im Glaskolben erhitzt Wasser, wird weiss und undurchsichtig, wenn er eisenfrei ist; vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, reagirt nach dem Glühen alkalisch, nimmt mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht eine blassrothe Farbe an, ist in Säuren leicht auflöslich. An der Luft nimmt er Kohlensäure auf und verwittert. Der faserige Brucit wurde früher als Nemalith vom Brucit getrennt, weil er neben Talkerdehydrat Kohlensäure ergeben hatte, wie die Analysen Connel's [1]) und Whithney's des Minerals von Hoboken [2]) gezeigt hatten, doch ist die Kohlensäure nur die Folge von allmäliger Veränderung, da Rammelsberg auch solchen frei von Kohlensäure fand [3]), desgleichen Wurtz [4]) den von Texas. Geringe Mengen von Eisenoxydul vertreten die Talkerde zum Theil und haben auf die Farbe Einfluss. Auch Beimengungen lassen die Bestandtheile etwas abweichend finden, wie Th. Thomson [5]) Kieselsäure darin auffand und sich der Lancasterit nach L. Smith und G. J. Brush [6]) als ein Gemenge aus Brucit und Hydromagnesit erwies. *K.*

Brüniren nennt man das Ueberziehen von eisernen Gegenständen mit einer dünnen festhaftenden Schicht von Rost. Es findet dies namentlich bei Gewehrläufen statt, um das häufige Putzen zu ersparen. Früher wurde dazu fast ausschliesslich ein Anstreichen mit Antimonbutter benutzt, weshalb dieselbe auch bisweilen Brünirsalz genannt wird. Man vermischt dieselbe mit Olivenöl, reibt den etwas erwärmten Lauf damit ein, lässt einige Zeit stehen und wiederholt dies, bis der Ueberzug genügend stark. Zuletzt polirt man mit dem Polirstahl, oder reibt etwas Wachs ein, oder überzieht mit einem dünnen Schellackfirniss, dem man etwas Drachenblut zugesetzt hat.

Eine andere Flüssigkeit wird empfohlen, die schneller wirkt. Ein Loth Scheidewasser wird mit 2 Loth Weingeist gemischt und die Beendigung der Einwirkung abgewartet. Unterdessen werden 4 Loth Kupfervitriol in 2 Pfund Wasser gelöst, 2 Loth Eisentinctur (Eisenchlorid in Weingeist), 1 Loth versüsster Salpetergeist zugesetzt und endlich obige Flüssigkeit beigemengt. Man bestreicht mit einem Schwamm den etwas erwärmten Lauf, lässt 24 Stunden stehen, bürstet mit einer steifen Bürste ab und wiederholt das Bestreichen zwei- bis dreimal, dann wäscht man mit verdünnter Potaschenlösung, zuletzt mit heissem Wasser ab, trocknet, polirt mit dem Polirholze, überzieht mit Schellackfirniss und überfährt diesen nach dem Trocknen mit dem Polirholze. Statt der complicirt zusammengesetzten Flüssigkeit welche als »Page's Flüssigkeit« verkauft werden soll, wendet man, nach Janicot, mit gleichem Erfolg eine Lösung von 1 Thl. Eisenvitriol in 20 Thln. Wasser an, der man etwas Salpeteräther oder auch Schwefeläther zusetzt. *V.*

---

[1]) Sillim. Journ. T. II, p. 8, 265. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 733. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 284. — [4]) Sillim. Journ. T. XV, S. 214. — [5]) Outl. of Min. T. I, p. 166. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 166.

Brunnensäure[1]) nennt Haenle eine, nach seiner Meinung, von der Quell- und Quellsatzsäure verschiedene Säure. Er stellte sie aus einem Eisenocker eines Brunnens zu Lahr dar. Der Absatz wurde mit Kalilauge gekocht, die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, mit Essigsäure neutralisirt und so lange mit Bleizucker versetzt, als ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. So dargestellt, war die Brunnensäure ein brauner, glänzender Körper, der keinen Geruch, aber einen stechend sauren, zugleich schwach adstringirenden Geschmack hatte. Absoluter Alkohol wirkte nicht darauf, essigsaures Kupferoxyd gab damit einen schmutzig weissen Niederschlag. Beim Erhitzen zersetzt der Körper sich unter Bildung stickstoffhaltiger Destillationsproducte. *Fe.*

Brunnenwasser s. unter **Wasser, natürliches**.

Brunolsäure nennt Runge[2]) einen von ihm aus dem Steinkohlentheeröl beim Behandeln mit Kalkmilch erhaltenen unzweifelhaft unreinen Körper, eine Substanz, die weder ihren Eigenschaften nach, noch weniger in Bezug auf ihre Entstehung untersucht ist. Runge erhielt diese Brunolsäure bei Darstellung der Karbolsäure, indem 12 Thle. Steinkohlentheeröl, 2 Thle. Kalk und 50 Thle. Wasser gemischt unter öfterem Umschütteln sich überlassen werden. Der Kalk verbindet sich mit der Karbolsäure, welche durch Salzsäure als ein braunes Oel aus der Flüssigkeit gefällt wird. Diese unreine Karbolsäure wird mit Wasser gewaschen und mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen, bis etwa ein Drittel des Oeles übergegangen ist. Das Uebergehende ist Karbolsäure, während der schwarze zähe Rückstand aus zwei Säuren, der Brunolsäure und der Rosolsäure besteht. Er wird mit Wasser so lange gekocht, als noch ein Geruch nach Karbolsäure wahrnehmbar ist, hierauf in sehr wenig Alkohol gelöst und mit Kalkmilch vermischt. Es entsteht eine schöne rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk, während ein brauner Niederschlag von brunolsaurem Kalk zu Boden fällt. Derselbe wird durch Salzsäure zersetzt und mit Kalkmilch wieder niedergeschlagen, wodurch beigemengte Rosolsäure gelöst und dadurch entfernt wird. Man wiederholt diese Operation, so lange als die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch von Rosolsäure röthlich gefärbt wird. Die Brunolsäure wird endlich in kaustischer Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, gewaschen und in Alkohol gelöst und dieser verdunstet.

Die Brunolsäure bildet eine asphaltähnliche, glasige, glänzende Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Die Verbindungen derselben mit Salzbasen sind braun und die meisten unlöslich. Da nicht angegeben wird, ob diese Substanz saure Reaction besitzt und kohlensaure Salze zerlegt, auch weder sie selbst, noch eine ihrer Verbindungen analysirt wurde, so ist es jedenfalls zweifelhaft, ob derselben überhaupt der Charakter einer Säure eigenthümlich ist. *(J. L.) Fe.*

Brunon s. **Titanit**.

---

[1]) Repert. d. Pharm. Bd. LI, S. 169.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 65 und 315; Bd. XXXII, S. 308.

Bryoïdin, ein krystallisirbares Harz aus dem Arbol-a-Brea-Harz abgeschieden (s. Bd. II, S. 191).

Bryonia alba und Br. dioica. Die Wurzel der Zaunrübe dieser verbreiteten (zu den *Cucurbuticeen* gehörenden) Pflanze ist von Brandes und Firnhaber [1]), später von Schwerdtfeger [2]), zuletzt wiederholt von Walz [3]) untersucht. Nach einer früheren Untersuchung des Letzteren enthalten 100 Thle. Wurzel: 2,1 Holzfaser, 3,1 Eiweiss, 4,1 Stärkmehl, 1,9 amorphen und 0,3 krystallinischen Bitterstoff, 0,8 Harz; 1,2 Gummi, 0,7 Zucker, 84,3 Wasser, ausserdem 1,5 äpfelsaure, phosphorsaure und kieselsaure Salze. Die Harze sind in Aether und Weingeist löslich, dem Jalappaharz ähnlich schmeckend. Der amorphe Bitterstoff ist ein rothbraunes, sehr bitteres, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Extract, dessen wässerige Lösung weder durch Quecksilberchlorid noch durch Zinnchlorür oder Gallustinctur gefällt wird.

Der krystallinische Bitterstoff (Bryonin?) bildet perlmutterglänzende, graulichweisse, geruchlose Nadeln von bitterem und scharfem Geschmack; sie lösen sich in Wasser, Weingeist, und in verdünnten Säuren; durch Ammoniak werden sie aus letzterer Lösung gefällt; in Aether sind sie unlöslich; beim Erhitzen werden sie unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

Ob das Bryonin (s. unten) der amorphe oder der krystallinische Bitterstoff, deren Darstellung nicht angegeben ist, oder ein Gemenge beider ist, lässt sich nicht erkennen.

Riegel [4]) hat das Stärkmehl der Bryoniawurzel untersucht, und findet sehr begreiflicherweise, dass es ähnliche Reactionen giebt wie Arrow-Root oder Weizen- und Kartoffelstärkmehl.

Walz hat neuerdings den alkoholischen Auszug von Bryonia alba untersucht; die Wurzel ward mit Weingeist von 0,830 specif. Gewicht vollständig erschöpft, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches hier ausser Bryonin und Bryonitin, ein in Aether lösliches gelbes Harz, ein braunes Fett und einen in Wasser und Alkohol löslichen Farbstoff aufnimmt, während der Rückstand wenig Bryonin, Bryonitin, Harz, Farbstoff und einen in glimmerähnlichen Krystallen krystallisirenden Körper enthält.

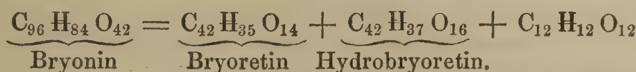
Zur Darstellung von Bryonin und Bryonitin wird der in Wasser lösliche Theil des alkoholischen Extracts benutzt; die wässerige Lösung wird mit Bleiessig gefällt; der Niederschlag enthält das meiste Bryonitin, die Lösung Bryonin. Zur Darstellung des letzteren wird die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und die weingelbe Flüssigkeit nach Verjagung von Schwefelwasserstoff mit Gerbsäurelösung gefällt; beim Erwärmen der Flüssigkeit verwandelt sich der Gerbstoffniederschlag in eine harzähnliche Masse; dieser wird in wässeriger Lösung mit Bleioxyd digerirt, die Lösung abgedampft, mit absolutem Aether von Harz befreit, worauf das Bryonin in Alkohol aufgelöst und abgedampft wird.

Das Bryonin bleibt hierbei als eine körnige, weisse oder schwach gefärbte, in dünnen Schichten durchsichtige Masse zurück; seine For-

---

[1]) Archiv f. Pharm. Bd. III, S. 356. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VII, S. 287; Pharm. Centralbl. 1844, S. 190. — [3]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. IX, S. 66 u. 217; Arch. d. Pharm. Bd. CXLVI, S. 150; Chem. Centralbl. 1859, S. 5. — [4]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 35; Pharm. Centralbl. 1843, S. 428.

mel ist nach Walz = $C_{96}H_{80}O_{38}$. Die einfachere Formel $C_{10}H_8O_4$ passt vollkommen zu den Resultaten der Analyse. Der Körper ist luftbeständig, löslich in Wasser, in Alkohol, nicht in Aether. Durch Kalk wird er unter Färbung zersetzt. Das Bryonin ist, nach Walz, ein Glucosid, und spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und zwei amorphe Körper, Bryoretin, welches in Aether löslich ist, und Hydrobryoretin, welches sich nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Die Zersetzung soll nach folgender Gleichung vorgehen:



$$\underbrace{C_{96}H_{84}O_{42}}_{\text{Bryonin}} = \underbrace{C_{42}H_{35}O_{14}}_{\text{Bryoretin}} + \underbrace{C_{42}H_{37}O_{16}}_{\text{Hydrobryoretin.}} + C_{12}H_{12}O_{12}$$

Das Bryonitin wird aus der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts durch basisch-essigsaures Blei grösstentheils gefällt; der Bleiniederschlag wird ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft, und die dabei bleibende braune Masse mit absolutem Aether behandelt. In dem hier ungelöst bleibenden Rückstande ist auch Bryonin enthalten, nebst Farbstoff und Gummi; letztere beiden können durch neutrales und basisch-essigsaures Blei, letzteres aus dem Filtrat dann durch Gerbstoff gefällt werden. Die rothbraune Lösung wird abdestillirt, und mit absolutem Alkohol übergossen, der Farbstoffe aufnimmt, während das Bryonitin in weissen Krystallen zurückbleibt. Es wird in Aether gelöst und mit Thierkohle entfärbt; beim Abdestilliren scheidet sich das reine Bryonitin theils in krystallinischen Rinden, theils beim Erkalten als eine gallertartige, aus feinen Krystallnadeln bestehende Masse aus. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren wird das Bryonitin von einem anhängenden braunen Harz befreit. Es ist weiss, löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Alkohol. Weitere Eigenschaften und die Zusammensetzung sind nicht angegeben.

Das Bryonin, der eigenthümliche, drastisch wirkende Bitterstoff der Zaunrübe (zu etwa 2 Proc. enthalten) ist von Walz aber unrein als eine extractähnliche Substanz, von Vauquelin, später von Dulong[1]), dann von Brandes und Firnhaber[2]) dargestellt und untersucht. Brandes und Firnhaber stellten das Bryonin folgendermaassen dar: der ausgepresste und filtrirte Saft der Wurzel wurde aufgekocht, filtrirt und mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die dabei erhaltene Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Aus dem Rückstande zog wasserfreier Alkohol das Bryonin aus. — Dulong's Verfahren ist dies: man lässt aus dem ausgepressten Safte die Stärke absetzen, kocht auf und filtrirt das coagulirte Eiweiss ab. Das Filtrat wird zum Extract abgedampft und dies mit warmem Alkohol erschöpft, den man nachher abdestillirt. Der Rückstand löst sich in Wasser bis auf ein wenig Harz. Beim Abdampfen der Lösung erhält man das Bryonin.

Es ist so dargestellt eine amorphe extractähnliche (nach Fremy krystallinische) Substanz von gelblicher, weisser oder gelbbrauner bis roth-

---

[1]) Journ. de pharm. T. XII, p. 158. — [2]) Arch. f. Pharm. v. Brandes Bd. III, S. 356.

brauner Farbe, die anfangs etwas süsslich, dann aber zusammenziehend und sehr bitter schmeckt und sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es anfangs mit blauer, hernach mit tief grüner Farbe aufgelöst. Salpetersäure löst das Bryonin gleichfalls zu einer gelben Flüssigkeit, aus der Wasser einen gelben Körper niederschlägt. Salzsäure giebt eine braune Auflösung, die von Wasser in röthlichen Flocken gefällt wird. Alkalien lösen das Bryonin ohne Zersetzung auf. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und Goldchlorid Niederschläge, auch mit Gallusinfusion, aber nicht mit Bleizucker, Zinnchlorür, Brechweinstein, Zink-, Eisen- und Kupfersalzen. Bei der trockenen Destillation wird das Bryonin zersetzt, das unreine giebt Ammoniak und ist danach stickstoffhaltig.

Das Bryonin von Brandes u. A. ist unzweifelhaft noch unrein ein Gemenge mehrerer Substanzen; es wirkt als drastisches Purgirmittel, und in stärkeren Gaben selbst als Gift. *Fe.*

Bryonitin s. **Bryonia alba.**

Bryoretin, Zersetzungsproduct des Bryonins (s. d. Art. S. 545).

Bubulin, von *βοῦς* Stier, nennt Morin einen nach seiner Angabe im Kuhkoth enthaltenen Stoff, welcher von Metallsalzen, Gallustinctur und Alaun stark gefällt wird und deshalb bei Anwendung des Kuhmistbades in der Färberei wirksam sein soll. Eine nähere Begründung der Angaben fehlt.

Bucheckernöl, Buchöl, *huile de faine, beechnut oil.* Das durch Pressen erhaltene fette Oel der Bucheckern, der Samen oder Nüsse von *Fagus sylvatica*; man erhält durch Auspressen derselben etwa 17 Proc. dieses Oels; es ist klar, hellgelb, dickflüssig, geruchlos, von mildem Geschmack, von 0,9225 specif. Gewicht bei 15° C., bei — 17° C. wird es fest, durch salpetrige Säure wird es rosenroth gefärbt; nach Lefort [1]) ist die Zusammensetzung = $C_{30}H_{28}O_4$. Es ist nicht trocknend, und giebt eine weiche Seife.

Wird das Oel mit dem acht- bis zehnfachen Wasser gemischt auf 60° bis 80° C. erwärmt und dann mit Chlorgas behandelt, so wird es dicker und consistenter, und unter Entwickelung von Chlorwasserstoff bildet sich ein neutrales und durchsichtiges Oel, $C_{30}H_{26}Cl_2O_4$, welches durch Waschen mit warmen Wasser, wiederholtes Auflösen in Aether, durch Abscheiden aus dieser Lösung mittelst Zusatz von Wasser und Trocknen in Wasserstoffgas bei 120° C. rein erhalten wird.

Wie Chlor wirkt Brom zersetzend auf das Oel ein, aber viel heftiger, und um Explosionen zu vermeiden, muss das Oel daher zuerst vor dem Zusatz von Brom abgekühlt werden, und nur, um die Einwirkung zuletzt vollständiger zu machen, darf dann erwärmt werden. Das bromirte, wie das gechlorte Oel, hat eine ähnliche Zusammensetzung: $C_{30}H_{26}Br_2O_4$ (s. d. Art. auch unter Buche, rothe). *Fe.*

Buchenholz s. **Buche, rothe** u. unter **Holz.**

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. Bd. XXXV, S. 734; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 523.

Buchenrinde s. Buche, rothe.

Buche, rothe, *Fagus sylvatica*. Von diesem in der Haushaltung und den Gewerben so mannigfach benutzten Baume sind verschiedene Theile untersucht. Das Holz, so vielfach als Brennmaterial benutzt, hat frisch gefällt ein specif. Gewicht von 0,982, lufttrocken von 0,590 Proc.; es enthält im frischen Zustande etwa 40 Proc., lufttrocken 18 bis 20 Proc. Wasser. Bei 100°C. getrocknet, gab das Holz bei der Elementaranalyse in zwei Analysen von Baer[1]) 46,1 oder 48,3 Kohlenstoff auf 5,8 oder 6,0 Wasserstoff, neben 46,9 oder 45,1 Sauerstoff, 1,2 oder 0,6 Asche. Nach Chevandier[2]) enthält das trockene Holz 49,8 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff, 43,1 Sauerstoff und 1,1 Stickstoff und giebt 1,06 Asche; nach C. Sprengel[3]) giebt das lufttrockene Holz 0,365 Proc. Asche und 0,14 Potasche. Nach Heyer und Vonhausen[4]) ist die jährliche Production von Buchenholz auf 1 Hectare Bodenfläche = an 2,672 Cubikmeter Scheiterholz, 0,965 C. M. Prügelholz, 0,769 C. M. Stockholz, 1,378 C. M. Reisholz. Diese angeführten Holzmengen entzogen dem Boden im Ganzen 51,3 Kilogrm. Aschenbestandtheile, nämlich das Scheiterholz 17,0 Kilogr., das Prügelholz 9,9 Kilogrm., das Stockholz 4,9 und das Reisholz 19,5 Kilogrm. Demnach giebt 1 C. M. von (trockenem?) Scheiterholz 6,342 Kilogrm., von Prügelholz 10,233 Kilogrm. und von Reisholz 14,144 Kilogrm. Asche.

Die Asche von Buchenholz ist wiederholt analysirt von C. Sprengel (1), von Witting[5]), und zwar von diesem von Holz, welches auf buntem Sandstein bei Marburg (2) und solchem, das auf Muschelkalk bei Morschen in Kurhessen (3) gewachsen war; Heyer und Vonhausen haben noch die Asche von Scheiterholz (4), von Prügelholz (5) und von laubfreiem Reisholz (6) untersucht. In 100 Thln. Asche wurden gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kali	24,9	10,9	6,9	13,1	12,5	11,8	—	5,1
Natron	1,1	1,2	0,3	3,1	1,7	1,8	0,7	1,0
Kalk	27,4	13,5	43,6	39,8	37,8	40,2	51,7	37,7
Magnesia	6,6	12,0	5,4	10,1	13,4	9,0	6,1	7,9
Thonerde	2,2	0,05	—	—	—	—	1,1	—
Eisenoxyd	—	—	0,6	0,5	0,3	0,6	0,8	0,4
Manganoxyd	7,4	3,4	Spur	0,9	1,0	0,6	4,1	2,4
Schwefelsäure	7,1	1,0	0,6	0,4	0,5	1,0	1,9	1,3
Kieselsäure	5,2	6,3	2,1	6,2	5,5	8,2	27,0	28,5
Kohlensäure	—	26,2	28,3	19,6	17,4	16,3	—	10,5
Phosphorsäure	—	5,6	7,5	6,0	9,6	10,3	6,6	4,8
Phosphorsaures Eisenoxyd	15,1	—	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium	2,6	6,7	0,6	0,1	0,08	0,1	—	0,3
Kohle	—	2,1	—	—	—	—	—	—
Sand	—	10,7	3,7	—	—	—	—	—

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LVI, S. 159; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1112. — [2]) Compt. rend. T. XXIV, p. 269; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1098. — [3]) Journ. f. tech. Chem. Bd. XIII, S. 384. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 180; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 798. — [5]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 404; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 712.

Nach Hertwig[1]) enthalten 100 Thle. der Buchenholzasche 27,8 in Wasser lösliche und 72,2 in Wasser unlösliche Theile, nämlich:

11,7 kohlensaures Kali
12,4 kohlensaures Natron
3,5 schwefelsaures Kali
Spur Chlornatrium
49,5 kohlensauren Kalk
7,7 Magnesia
2,5 Kieselerde
3,3 phosphorsauren Kalk
2,9 phosphorsaure Magnesia
1,5 phosphorsaure Thonerde
0,7 phosphorsaures Eisenoxyd
1,6 phosphorsaures Manganoxydul.

Das Laub der Buche enthält im Herbst nach dem Abfallen 6,695 Proc. Asche, die Zusammensetzung derselben ist oben unter (7) und (8) angegeben.

Auffallend ist es, dass Sprengel in der Laubasche so wenig Alkali, und zwar nur Natron gefunden hat.

Die Rinde der Buche enthält, nach Braconnot, etwas Gerbstoff (2 Proc.), weiter neben den gewöhnlichen Pflanzensubstanzen, Gummi u. s. w., eine eigenthümliche rothe Materie und einen eigenthümlichen Stoff wie Vanille riechend. Zur Darstellung des letzteren wird die gestossene Rinde, nach Lepage[2]), mit Weingeist von 55 Proc. ausgezogen, aus der Tinctur der Weingeist abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit, nachdem sich in der Ruhe eine grüne harzige Materie abgesetzt hat, abfiltrirt, und das Filtrat mit dem 25- bis 30fachen Vol. Wasser vermischt. Der dadurch erhaltene röthliche Niederschlag wird zur Reinigung in Weingeist gelöst, und die braune Flüssigkeit zur Abscheidung der färbenden Theile mit Bleioxydhydrat geschüttelt. Vermischen des Filtrats mit Wasser schlägt die Substanz jetzt gelblich nieder; durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Abscheiden mit Wasser wird sie soweit gereinigt, dass sie zerrieben ein weisses Pulver giebt. Die Substanz ist amorph, riecht vanilleartig, schmeckt schwach bitter, sie löst sich in Weingeist, ist aber unlöslich in Wasser oder Aether; aus einer Lösung in Essigsäure wird sie durch Wasser gefällt, in Alkalien löst sie sich, wird aus diesen Lösungen aber wieder durch Säuren gefällt. Salzsäure zersetzt die Substanz selbst beim Erwärmen auf 100° C. nicht; concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur, und auch Salpetersäure zersetzt sie leicht unter Bildung von Oxalsäure. Die reine Substanz reagirt nicht auf Eisenalze. Eine vollständigere Untersuchung fehlt.

Die trockene Buchenrinde giebt ungefähr 0,6 Potasche; nach Hertwig giebt sie im Ganzen 6,6 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln. 3,0 auflösliche Salze (dieselben wie im Holz) und 97,0 nicht auflösliche Salze, nämlich 64,7 kohlensauren Kalk, 16,9 Magnesia, 2,7 phosphorsauren Kalk, 1,9 Phosphate von Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, 9,0 Kieselsäure.

Der Samen der Buche, die Bucheckern oder Buchennüsse,

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 97. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XII, p. 181; Pharm. Centralbl. 1847, S. 846.

geben beim Auspressen etwa 17 Proc. fettes Oel, das Bucheckernöl (s. d. Art.).

Die Asche der Bucheckern enthält in 100 Theilen:

18,1 Kali	1,7 Schwefelsäure
7,5 Natron	0,7 Chlornatrium
19,5 Kalk	1,5 Kieselsäure
9,2 Magnesia	9,1 Kohlensäure
2,5 Manganoxyduloxyd	9,4 Kohle.
16,5 Phosphorsäure	

Buche, weisse, Weissbuche, Hainbuche, *Carpinus betulus* L. Das Holz dieser Pflanze hat, frisch gefällt, 0,945 specif. Gewicht, lufttrocken 0,769; getrocknet enthält es in 100 Thln. 49,5 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff, 43,6 Sauerstoff und 0,9 Stickstoff. Das lufttrockene Holz giebt, nach Sprengel, 0,41 Proc., das getrocknete Holz, nach Chevandier, 1,6 Proc. Asche; diese besteht aus 14,8 Kali, 3,1 Natron, 35,0 Kalk, 5,3 Magnesia, 1,2 Thonerde, 2,9 Eisenoxyd, 2,4 Manganoxyd, 2,9 Schwefelsäure, 6,0 Phosphorsäure, 23,3 Kieselsäure, 2,9 Chlor.

Buchöl s. Bucheckernöl und unter Buche, rothe; und Fette, Bd. III, S. 103.

Bucholzit, Fibrolith, Faserkiesel, ist wohl nichts anderes als faseriger Disthen, welcher innig mit Quarz gemengt ist, weshalb das dünnstänglige bis faserige graue, weisse, gelbliche oder grünliche, schwach seidenartig glänzende oder schimmernde Mineral bald die Härte des Quarzes oder eine geringere zeigt, je nachdem der Quarz vorherrscht oder die Verwachsung minder innig ist. Das specif. Gewicht ist = 3,1 bis 3,2. Der Bucholzit ist vor dem Löthrohre unschmelzbar und in Säuren unlöslich. Die Analysen des aus dem Carnatik in Ostindien nach Chenevix [1]), des aus Delaware in Nordamerika nach Vanuxem [2]), des von Chester in Nordamerika nach Thomson [3]), des von Faltigl in Tirol nach Brandes [4]), des von Chester in Pensylvanien nach Erdmann [5]), des von Brandywine Springs in Delaware nach B. Silliman [6]) ergaben die Mengen von Thonerde und Kieselsäure je nach der Menge des beigemengten Quarzes verschieden. *K.*

Buchsbaumholz s. unter Holz.

Buchweizen, *Polygonum fagopyrum* und *P. tartaricum*. Diese Pflanze hat ihren Namen wegen der Aehnlichkeit der Samen in der Gestalt mit den Buchensamen; ursprünglich in Asien einheimisch wird sie namentlich im nördlichen Europa viel angebaut, wo das Mehl als Nahrungsmittel benutzt wird. Im Durchschnitt soll die trockene Buchweizenpflanze etwa 43 Gewichtstheile Körner auf 57 Thle. Stroh liefern.

---

[1]) Journ. d. Min. T. LXXX, p. 87. — [2]) Annal. d. Min. T. III, Ser. I, p. 175. — [3]) Annal. of New-York 1828, p. 9. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. XXV, S. 125. — [5]) Annal. des Min. Bd. VIII, S. 643. — [6]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 736.

Der Buchweizensamen enthält im Mittel

	lufttrocken	wasserfrei
Sticksoffhaltende Substanzen	8,6	10,0
Stärke und ähnliche Substanz	51,9	60,5
Faser u. dgl.	23,1	26,9
Aschenbestandtheile	2,2	2,5
Wasser	14,2	—

Pierre [1]) fand in 100 Thln. Buchweizenkörnern:

Stickstoff	2,1
Phosphorsäure	0,5
Fett	3,2

Im tartarischen Buchweizen, bei 100°C. getrocknet, fand Krocker [2]) 44,0 Proc. Stärkmehl. Nach Zenneck [3]) enthalten 100 Thle. an der Sonne getrockneter Buchweizenkörner:

Kleber	10,4	Eiweiss	0,2	Stärke	52,3
Zucker	3,0	Harz	0,3	Gummi	2,8
Extractivstoff	2,5	Faser	26,9	Asche	0,7
Wasser	0,6.				

Mulder [4]) fand in 100 Thln. Buchweizenmehl 7,5 Stickstoff haltende Bestandtheile, genau die gleiche Menge in der Kleie. Nach Krocker und Horsford [5]) enthält lufttrockenes Buchweizenmehl 15,1 Wasser und 84,9 Mehl; das letztere bei 100°C. getrocknet enthält 6,9 stickstoffhaltende Bestandtheile, 65,0 Stärkmehl, 27,0 Fasern u. dergl., 1,1 Asche.

Pierre fand in 100 Thln. käuflichem gewöhnlichen Buchweizenmehl 1,3 Stickstoff, in grobem gelben Mehl 5,6 Stickstoff, 2,4 Phosphorsäure und 7,2 Fett; in Buchweizenkleie 2,4 Stickstoff, 1,2 Phosphorsäure und 4,8 Fett.

Die Asche des Buchweizens ist von Bichon [6]) (1), und von C. Sprengel [7]) (2) untersucht. Gefunden wurden in 100 Thln. Asche:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kali	8,7	15,0	10,3	31,7	21,6	39,6	40,5	28,2	23,9
Natron	20,1	24,0	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	6,7	11,5	22,0	15,7	14,0	12,8	11,6	14,1	18,6
Magnesia	10,4	13,5	40,3	1,6	1,9	3,2	1,4	4,7	4,2
Eisenoxyd	1,0	0,6	0,5	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	2,2	5,4	6,8	4,7	2,8	2,7	4,3	7,1	3,5
Kieselsäure	0,7	10,6	4,4	3,6	4,1	4,1	4,2	4,8	5,2
Phosphorsäure	50,1	12,5	9,0	10,3	9,5	6,4	8,9	10,9	10,0
Chlorkalium	—	—	—	7,4	26,9	0,8	3,1	6,8	9,7
Chlornatrium	—	1,0	4,9	4,5	3,0	3,2	3,7	3,4	1,7
Kohlensäure	—	—	—	20,4	16,1	27,1	22,2	20,0	23,1
Thonerde	—	1,9	0,8	—	—	—	—	—	—
Manganoxyd	—	3,2	1,0	—	—	—	—	—	—

[1]) Compt. rend. T. XLVI, S. 203. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 223. — [3]) Journ. f. techn. Chem. Bd. II, S. 283. — [4]) Chem. Centralbl. 1858, S. 716. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 191. — [6]) Ebendas. Bd. L, S. 419. — [7]) Journ. f. techn. Chem. Bd. X, S. 350.

Das Buchweizenstroh soll nach einigen Angaben bei der Gährung Indigo liefern, was Schunck nicht bestätigt fand. Die Blätter enthalten einen gelben Farbstoff, auf den Nachtigal[1]) zuerst aufmerksam machte, und der von Schunck[2]) weiter untersucht ist. Nach Nachtigal enthält das Buchweizenstroh den gelben Farbstoff neben Gerbstoff und bräunlichen Extractivstoff, welche beiden letzteren sich durch Leim abscheiden lassen, worauf die Farbe reiner ist. Nach Schunck läst sich die Zusammensetzung des Farbstoffs am einfachsten durch die Formel $C_3H_2O_2$ ausdrücken; nach ihm ist er wahrscheinlich identisch mit dem Rutin (s. d.) und mit dem Ilixanthin von Moldenhauer[3]), worüber eine nähere Untersuchung entscheiden muss. Der Farbstoff krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in kochendem Wasser, leichter noch in Alkohol. Der Farbstoff löst sich in reinen Alkalien mit dunkelgelber Farbe; auf Zusatz von überschüssiger Säure scheidet er sich wieder ab; wird die alkalische Lösung der Luft ausgesetzt, so verwandelt er sich in eine amorphe, in Wasser leicht lösliche, durch Säuren nicht mehr fällbare Substanz. Salzsäure und Schwefelsäure machen die gelben Krystalle dunkel orange, auf Zusatz von viel Wasser verschwindet die Farbe wieder. Verdünnnte Schwefelsäure zersetzt den Farbstoff auch beim Kochen nicht; Salpetersäure zersetzt ihn beim Erhitzen unter Bildung von Oxalsäure.

Der gelbe Farbstoff giebt mit Bleioxyd eine lebhaft gelbe, dem chromsauren Blei ähnliche Verbindung, und ertheilt Kattunen, die mit essigsaurer Thonerde gebeizt sind, eine lebhaft gelbe Farbe. Die Gegenwart der fremden Stoffe in dem rohen Auszug von Buchweizenstroh macht die Farbe etwas unrein. Nach Nachtigal enthalten 5 Thle. Buchweizenstroh ungefähr so viel Farbstoff wie 1 Gewichtstheil Quercitron; nach Schunck enthalten 1000 Thle. der frischen Blätter der Pflanze etwas mehr als 1 Thl. reinen Farbstoff. Beide Chemiker machen darauf aufmerksam, dass dieser Farbstoff Beachtung verdiene, weil bis jetzt nur der Same der Pflanze benutzt wird, das Stroh dagegen sonst keinen Werth hat.

Das lufttrockene Stroh giebt, nach C. Sprengel[4]), 3,20 Proc. Asche; seine Zusammensetzung ist oben (S. 550) unter (3) angegeben; Wolff[5]) untersuchte die Asche von Buchweizenstroh, welches theils auf ungedüngtem Felde (4) gewachsen war, theils auf einem Boden, der mit verschiedenen Salzen gedüngt wurde, und zwar mit Chlornatrium (5), mit Salpeter (6), mit Pottasche (7), mit Bittersalz (8) und mit Kalk (9).

Fe.

Bucklandit, Skotin, in der Gestalt mit Epidot übereinstimmend, schwärzlich braun bis schwarz, mit grauem Strichpulver, glasglänzend, undurchsichtig, hat die Härte nahezu = 6,0, das specif. Gewicht wird von 2,6 bis 3,5 angegeben. Vor dem Löthrohre leicht und mit starkem Aufschäumen zu einer schwarzen glänzenden, dem

---

[1]) Verhandl. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbfl. in Preussen 1849, S. 123; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 157; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 713. — [2]) Chemic. Gaz. 1858, Jan. 18; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 465; Jahresber. 1857, S. 489. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 346; Chem. Centralbl. 1857, S. 766; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 521. — [4]) Journ. f. techn. Chem. Bd. VI, S. 402. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 65; Pharm. Centralbl. 1851, S. 329; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 70.

Magnete folgsamen Masse schmelzend. Er ist ein eisenreicher Epidot, wie auch die Analyse R. Hermann's[1]) die wesentlichen Bestandtheile des Epidots: Kieselsäure, Thonerde, Kalk mit Eisenoxyd und Oxydul in annäherndem Verhältnisse zu Epidot zeigte. Die Abweichungen in den Mengen mögen daraus herzuleiten sein, dass die kleinen eingewachsenen Krystalle wohl nicht ganz rein sind, wie auch die Undurchsichtigkeit dies wahrscheinlich macht. *K.*

Bucurumangaharz. Ein fossiles Harz, welches sich in einem goldhaltigen Alluvium findet und bei Giron in der Nähe von Bucuramanga in der Provinz Soccoro, Neu-Granada, exploitirt wird. Das Harz kommt dort in grossen Stücken vor, ist hellgelb, durchsichtig, ein wenig schwerer als Wasser, wird beim Reiben stark elektrisch, löst sich nicht in Alkohol, in Aether quillt es auf und wird undurchsichtig. Beim Erhitzen schmilzt es leicht, und verbrennt an der Luft erhitzt mit schwach russender Flamme ohne Aschenrückstand. Dieses Harz hat im Ansehen Aehnlichkeit mit dem Bernstein, giebt bei der trockenen Destillation jedoch keine Bernsteinsäure. Es enthält in 100 Theilen: 82,7 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff (Boussingault[2]). *Fe.*

Buenin nennt Buchner eine Substanz, welche er aus der Rinde von *Buena hexandra*, aber wohl nur im unreinen Zustande, darstellte.

Bukkublätter heissen die Blätter von *Diosma crenata* L., einer am Cap der guten Hoffnung wachsenden Rutacee, welche von Cadet de Gassincourt[3]) und von Brandes untersucht sind. Ersterer fand in 1000 Thln. derselben neben Harz, Gummi u. s. w., 6,6 ätherisches Oel, welches durch Destillation mit Wasser erhalten wird. Es ist von goldgelber Farbe, hat einen stark reizenden, scharfen Geschmack und Geruch, ist leichter als Wasser und darin etwas löslich. Brandes[4]) fand in den Blättern neben den gewöhnlichen Substanzen, Eiweiss, Gummi, Harze u. s. w., Aepfelsäure und Oxalsäure, dann in 1000 Thln. Blätter 8,8 Thle. ätherisches Oel und 40 Thle. eines Bitterstoffs, den er Diosmin nennt, und als eine gelbbraune zähe in Wasser lösliche Masse erhielt. Landerer[5]) fand in der weingeistigen Tinctur der Bukkublätter einen krystallinischen, bitter schmeckenden Absatz, der nach ihm vielleicht das reine Diosmin ist. Diese Substanz war aber nicht löslich in Wasser, daher verschieden von der Substanz die Brandes darstellte. Uebrigens ist Diosmin einstweilen nur ein blosser Name. *Fe.*

Buntbleierz s Grünbleierz und Pyromorphit.

Buntbleispath, syn. Grünbleierz, Bd. III, S. 707.

Buntkupfererz s. Buntkupferkies.

Buntkupferkies, Buntkupfererz, Poikilopyrit, Bornit, Phillipsite, *Cuivre pyriteux hépatique*, *Purple copper*, octaëdrischer Kupfer-Kies. Formel: $3\,Cu_2S.Fe_2S_3$. Krystallisirt tesseral, sel-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 35. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3], T. VI, p. 507; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 347. — [3]) Journ. d. pharm. Fevr. 1827; Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. XXVI, S. 328. — [4]) Arch. des N. Apoth. Ver. (1827) Bd. XXII, S. 229. — [5]) Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 63.

ten jedoch in deutlichen Krystallen, Hexaëdern mit oder ohne Octaëderflächen, findet sich meist dicht, derb und eingesprengt, in Knollen, Platten, Ueberzügen und als Anflug. Sehr unvollkommen oder in Spuren spaltbar parallel den Octaëderflächen, Bruch muschlig bis uneben. Bräunlich kupferroth, zwischen kupferroth und tombackbraun, wenn die Bruchflächen frisch angeschlagen werden, doch sonst immer bunt angelaufen, metallisch glänzend, undurchsichtig; Strichpulver schwarz. Härte = 3,0, wenig spröde bis etwas milde; specif. Gewicht = 4,9 bis 5,1. Die zahlreichen Analysen dieses Minerals haben zum Theil sehr bedeutende Abweichungen in den Mengen der Bestandtheile ergeben, was die Folge von Beimengungen ist, die hier unmöglich bei der Analyse zu beseitigen sind. M. Böcking [1]) hat das gleiche Verhalten bunt anzulaufen an einer nach obiger Formel dargestellten Verbindung nachgewiesen. Das Mineral wird vor dem Löthrohre auf Kohle schwarz, nach dem Erkalten roth, schmilzt mehr oder weniger leicht zu einer grauen magnetischen Kugel, welche spröde und im Bruche graulich roth ist, mit Borax oder Soda ein Kupferkorn giebt. Im Glasrohre erhitzt, entwickelt es schweflige Säure. In Salzsäure auflöslich, Schwefel abscheidend. Wegen der wechselnden Mengen, welche die vielen Analysen dieses Minerals ergeben haben, unter denen einzelne der angenommenen Formel nahezu entsprechen, hat man verschiedene Formeln aufgestellt, ja sogar mehrere Species daraus zu bilden versucht, wie beispsielweise Graf Schaffgotsch [2]), was jedoch nicht annehmbar ist. *K.*

Buratit, nannte Delesse ein bei Loktewskoi im Altai, bei Chessy und Frammont in Frankreich, Voltera und Temperino in Toskana vorgekommenes Mineral, welches sehr kleine Kryställchen oder faserige Aggregate von himmelblauer, spangrüner oder apfelgrüner Farbe bildet, perlmutterglänzend, durchscheinend ist und das specif. Gewicht = 3,32 hat. Es enthält, nach Delesse [3]), wesentlich Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kalk, Kohlensäure und Wasser, jedoch sind die Mengen wohl nicht so genau ermittelt, um mit Sicherheit die wahrscheinliche Formel $RO . HO + RO . CO_2$ als die endgültige anzusehen. Namentlich wechseln die Mengen der Oxyde so bedeutend, dass man auf Beimengungen ähnlicher Verbindungen oder auf verschiedene Minerale zu schliessen hinreichenden Grund hat. Scacchi [4]) gab als wahren Fundort Campiglia in der Maremma Pisena an. *K.*

Buretten s. Analyse, volumetrische, für feste und flüssige Körper (Bd. I, S. 900). Eine neue Schwimmerbürette ist von Erdmann [5]) beschrieben.

Burgunderharz, *Poix de Bourgogne*, heisst auch das durch Reinigen von Fichtenholz erhaltene weisse Pech, *Pix alba*, *Poix blanche* (s. unter Pinusharz Bd. VI, S. 521).

Burgunderpech, *pix burgundica*, heisst zum Theil das Burgunderharz, theils das mit Wasser wiederholt gekochte Harz von *Pinus picea* (s. unter Pech Bd. VI, S. 101).

---

[1]) v. Leonh. Jahrb. d. Min. 1856, S. 191. — [2]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 538. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVIII, p. 478. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 820. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 193; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 359.

Bursera gummifera L. [1]) Dieser zu den Terebinthaceen gehörende Baum wächst auf den Antillen und wird dort als *Gommier* oder *Gommart* bezeichnet. Das von diesem Baum stammende Harz ist fest und trocken, nur im Inneren an einzelnen Stellen vielleicht etwas weich; es ist fast ganz weiss und auf dem Bruch krystallinisch, zuweilen zeigen sich selbst einzelne kleine glänzende Krystalle. Es riecht nach Terpentin, aber zugleich nach Elemiharz. Das Harz ist wenig schmelzbar, vertheilt sich aber in kochendem Wasser in kleine zähe Körnchen.

Mit Wasser anhaltend destillirt, giebt das Gommartharz 4,7 Proc. flüchtiges gefärbtes Oel, Gommartöl, *Essence de gommart*; nachdem das Oel längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung gewesen war, ward es mit Kalium behandelt und rectificirt; es war nun ein dünnflüssiges farbloses Oel, im Geruch dem Terpentinöl ähnlich, zeigte auch dieselbe Zusammensetzung ($C_{20}H_{16}$) wie dieses, und in Dampfform dasselbe specifische Gewicht = 4,70 (berechnet 4,76). Mit Chlorwasserstoff behandelt, bilden sich zwei verschiedene Verbindungen, von denen das eine durch Abkühlung krystallisirt erhalten wird; nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier bildet es dann weisse seideglänzende Krystalle, $C_{20}H_{18}Cl_2$, das ist dieselbe Zusammensetzung, welche die Chlorwasserstoffverbindung des Citronenöls zeigt. *Fe.*

Bustamit, der Formel nach eine Augitspecies, welche Manganoxydul und Kalk enthält, $3\,MnO \cdot CaO \cdot 2\,SiO_3$, bis jetzt aber nur auseinanderlaufend strahlige bis faserige Partien gezeigt hat, welche in Quarz eingewachsen zu Real de Minas de Fetela in Mexico vorgefunden wurden, so wie auch bei Campiglia in Toskana. Der mexikanische wurde von Dumas [2]) analysirt, desgleichen von Ebelmen [3]). Das Mineral ist blass grünlich bis röthlich grau, wenig perlmutterartig- bis seidenglänzend, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig; Härte = 5,5, spröde; specif. Gewicht = 3,12 bis 3,33. Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einem dunkelbraunen Glase und giebt mit Borax oder Phosphorsalz Manganreaction. *K.*

Butaldid s. Butyraldehyd.

Bute nennt L. Gmelin das Butylen (s. d. Art.).

Buteagummi, bengalischer Kino. Unter diesem Namen kommt statt des echten Kino der Saft von *Butea frondosa* Roxb. in den Handel. Es bildet schwarzbraune, wenig glänzende, spröde Stücke, schmeckt zusammenziehend, und giebt bei der trockenen Destillation Brenzcatechin.

Buten, syn. Butylen.

Butinsäure nennt Heintz [4]) eine Talgsäure, welche er aus den festen fetten Säuren der Butter durch partielle Fällung mit essigsaurer Magnesia aus alkoholischer Lösung als eine schwerer lösliche Verbindung bildend erhielt; er glaubt dass diese Säure, im reinen

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 90; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 354; Pharm. Centralbl. 1849, S. 691. — [2]) Annal. des scienc. natur. T. VIII, p. 411. — [3]) Annal. des Min. Bd. VII, S. 16. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 137; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 302; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 18.

Zustande, wie er sie nicht erhielt, die Zusammensetzung $C_{40}H_{40}O_4$ habe, und wohl überhaupt identisch sei mit der gleich zusammengesetzten Arachinsänre (vergl. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 161). *Fe.*

Buttelglas, syn. für Bouteillenglas (s. Bd. III).

Butter, gewöhnliche, *butyrum*, *beurre*, *butter*. Ein wesentlicher Bestandtheil der Milch der Säugethiere. Der Fettgehalt der Milch ist bei verschiedenen Thieren sehr verschieden, wie er auch bei demselben Thier sehr bedeutend wechselt je nach Nahrung und anderen Umständen, namentlich auch nach der Zeitdauer seit der Geburt, indem kurz nach der Geburt meistens weniger Milch, aber eine fettreichere erhalten wird als später. In der Frauenmich hat man 2,5 bis 4,2 Proc. Fett gefunden; zuweilen nur 1,3, andererseits aber auch bis zu 6,4 Proc. In Pferdemilch ist 6 bis 9 Proc., in Eselsmilch 1 bis 2 Proc., in der Ziegenmilch 4 bis 5 Proc., in der Schafmilch 4 Proc. gefunden; die Hundemilch ist besonders fettreich, sie enthält 10 bis selbst über 16 Proc. Fett. Die Kuhmilch enthält im Mittel 4,5 bis 5,5 Proc. Butter; Muspratt fand in der Milch einer Alderney-Kuh nahe 6,8 Proc. Fett. Neuere Erfahrungen haben es unzweifelhaft gemacht, dass die beim Melken erhaltene Milch nicht gleichartig, sondern dass die zuerst erhaltene Milch fettärmer, die später kommende fettreicher ist[1]). Nach Struckmann[2]) ist auch die Zeit des Melkens von wesentlichem Einfluss; er fand in der Morgenmilch 2,1, in der Abendmilch 5,4 Thle. Fett; andere Angaben führten zu dem entgegengesetzten Ergebniss, so dass hier die Umstände noch näher zu erörtern sind.

100 Pfund gute Kuhmilch geben etwa 20 Pfund Rahm, und daraus 4,5 bis 5,5 Pfund Butter. Das ganze von einer Kuh zu erhaltende Butterquantum soll in Holstein zu etwa 100 Pfund pro Jahr angenommen werden; in England 160 bis 180 Pfund, in Holland während der Sommermonate 76 Pfund; aus England werden Beispiele angeführt, wonach in einzelnen Fällen eine Kuh während kurzer Zeit 2 Pfund Butter täglich, eine andere in 20 Wochen 176 Pfund geliefert habe (Muspratt). Die Butter ist der Inhalt der Milchkügelchen, welche, in der Milch suspendirt, die emulsionsartige Beschaffenheit derselben bedingen; sie sammeln sich, weil specifisch leichter, beim ruhigen Stehen der Milch vorzugsweise auf der Oberfläche, und bilden, gemengt mit Käsestoff und etwas Milch, den sogenannten Rahm oder die Sahne.

Aus dem Rahm der Kuhmilch erhält man durch anhaltendes Schlagen oder Rühren (das Buttern) die Kuhbutter, indem die Hüllen der Fettkügelchen zerrissen werden, wonach diese sich zu grösseren Massen vereinigen, und sich von der in dem Rahm noch enthaltenen molkenartigen Flüssigkeit trennen. Durch verschiedenartige Vorrichtungen, den Rahm während des Butterns zu erwärmen oder dabei fortwährend Luft in die Milch einzuführen, hat man versucht die Abscheidung der Butter zu beschleunigen. Die Milch, aus welcher durch das Buttern das Fett grösstentheils abgeschieden ist, bleibt als Buttermilch zurück; diese ist dicklich, schwach geronnen, schmeckt schwächer oder stärker sauer, und röthet Lackmus; sie enthält Caseïn, Milch-

---

[1]) Péligot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 437. — Reiset, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 82; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 231. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 154.

zucker und alle Bestandtheile der Milch, aber auch freie Buttersäure, die sich durch Destillation abscheiden lässt (Chevreul); durch Filtriren kann sie klar erhalten werden.

Die Kuhbutter, wie sie beim Buttern erhalten wird, enthält neben dem Fett immer noch Milchtheile eingemengt; durch Auswaschen mit Wasser können diese grösstentheils entfernt werden. Die gewöhnlich in den Haushaltungen verbrauchte Butter enthält, wenn nicht gesalzen, immer noch ungefähr ein Sechstel ihres Gewichts an Milch, Wasser und fremden Bestandtheilen. Man befreit sie durch Schmelzen in einem mehr hohen als weiten Gefässe bei etwa 60° C., Abgiessen des obenauf schwimmenden klaren Fettes, Filtriren desselben, wiederholtes Waschen mit Wasser von 40° C., so lange dieses noch fremde Theile aufnimmt, und Absetzenlassen.

Das so erhaltene reine Kuhbutterfett ist ein weissliches oder gelbliches Gemenge verschiedener Fette, Verbindungen aus Glycerin mit verschiedenen Fettsäuren. Chevreul[1]) giebt als Bestandtheile der Butter an: die Glyceride von Stearin-, Margarin- und Oleïnsäure, so wie von den flüchtigen: Caprin-, Capryl-, Capron- und Buttersäure. Bromeis[2]) fand in der Butter alle genannten fetten Säuren, mit Ausnahme der Stearinsäure, die er nicht nachweisen konnte. Zuletzt hat Heintz[3]) die Kuhbutter untersucht; er giebt als die bei Verseifung der Butter neben Glycerin erhaltenen nicht flüchtigen festen Fettsäuren (in der Reihenfolge ihres Atomgewichtes und ihres Kohlenstoffgehaltes) an: Butinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristicinsäure, daneben Oelsäure. Als flüchtige Fettsäuren hat Lerch[4]) früher auch die Caprin-, Capryl-, Capron- und Buttersäure gefunden, und statt der letzteren beiden einmal Vaccinsäure. In der frischen Butter sind diese Säuren in der Form von Glyceriden enthalten. Die Menge der einzelnen Fette wechselt je nach Futter, Temperatur und anderen Umständen; Braconnot fand in der gelben Sommerbutter aus den Vogesen 20 Proc. festes bei 57° C. schmelzendes Fett und 60 Proc. gelbes, riechendes, ölartiges Fett; in der harten, fast weissen Winterbutter dagegen 65 Proc. festes Fett und 35 Proc. Oel. Bromeis fand in einer reinen Kuhbutter 68 Margarin auf 30 Oleïn und 2 Thle. Butyrin, Caprin u. s. w.

Mit dem wechselnden Gehalt an festem Fett müssen natürlich auch verschiedene Eigenschaften wechseln, der Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Alkohol u. s. w. Chevreul giebt z. B. an, dass geschmolzene Butter bei 26°,5 C. anfange zu erstarren, dabei ihre Temperatur aber wieder auf 32° C. steige; nach ihm lösen 100 Thle. Alkohol von 0,82 beim Sieden 3,5 Thle. Butter, er erhielt beim Verseifen von 100 Butter 88,5 Stearin-, Margarin- und Oelsäure auf 11,85 flüchtige Fettsäuren und Glycerin.

Die gewöhnliche Butter verändert sich leicht in der Art, dass ein Theil der Glyceride, namentlich die der flüchtigen Fettsäuren, sich zerlegt, und sie durch Freiwerden dieser Säuren einen scharfen Geruch und Geschmack annimmt, sie wird ranzig. Diese Zerlegung in Folge einer Art Gährung geht von den der rohen Butter beigemengten Milch- und Käsetheilen aus; die durch das Auswaschen und vorsichtiges Schmelzen

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXII, p. 371. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 46. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 579; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 1. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 212.

(sogenanntes Auslassen) von diesen fremden Theilen gereinigte Butter (in Süddeutschland als Schmalz bezeichnet) ist viel weniger geneigt ranzig zu werden. Auch das Beimengen von hinreichend Salz verhindert die Zersetzung der Butterfette.

Durch Erhitzen mit alkalischen Laugen wird die Butter leicht verseift, beim Zersetzen der Seifen durch Säuren scheiden sich die nichtflüchtigen Säuren ab, während die flüchtigen Fettsäuren zum Theil in Wasser gelöst bleiben.

Die Butter aus der Milch von Stuten, Eseln, Schafen u. s. w., so wie die der Frauenmilch ist der Kuhbutter den Bestandtheilen und dem Verhalten nach ähnlich, sie sollen aber mehr ölartige Fette enthalten; die Ziegenbutter soll, nach Chevreul, auch noch ein eigenthümliches Fett, das Hircin, enthalten, welches den eigenthümlichen Geruchs derselben bedingen soll. Eine nähere Untersuchung über die Bestandtheile dieser Butterarten fehlt. *Fe.*

Butterätherschwefelsäure, syn. für Butyloxydschwefelsäure.

Butteressigsäure nennt Nicklès die 1841 von Nöllner entdeckte Pseudoessigsäure [1]). Formel: $HO . C_6H_5O_3$.

Nöllner erhielt diese Säure als Gährungsproduct einer Weinsteinmutterlauge, welche viel weinsauren Kalk enthielt, oder wenn er rohen Weinstein in unreinen weinsauren Kalk verwandelte und diesen gähren liess. Er nannte die resultirende Säure wegen ihrer Aehnlichkeit Pseudoessigsäure. Berzelius hielt dieselbe für ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, wahrscheinlich weil er schon zersetzte Säure untersuchte. Nicklès [2]) zeigte, dass die Säure allerdings leicht in die genannten beiden Säuren zerfalle, doch eine eigenthümliche und wahrscheinlich gepaarte Säure sei, die er daher Butteressigsäure nannte. Dumas [3]), Malaguti und Leblanc führten dann an, dass diese Säure mit der Metacetonsäure von Gottlieb gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften und auch gleichen Siedepunkt habe, und dass diese Gleichheit im Verhalten, in der Znsammensetzung und der Krystallform auch bei den Salzen der beiden Säuren sich zeige. Nicklès giebt an, dass die Salze jedoch auch einige Verschiedenheiten darbieten. Endlich haben Limpricht und v. Uslar [4]) diese Säure untersucht. Sie fanden, dass die Butteressigsäure bei der trockenen Destillation des Barytsalzes Propylal, Propion, den Aceton der Propionsäure und Propylen liefere, und darnach also mit der Propionsäure übereinkommt, während sie sich auf der anderen Seite von dieser wesentlich unterscheidet, dadurch dass sie leicht in Essigsäure und Buttersäure zerfällt, eine Metamorphose, die bis jetzt von der Metacetonsäure noch nicht angegeben ist, und so lange hier die Gleichheit zwischen beiden Säuren fehlt, und so lange noch auf der anderen Seite nicht mit Sicherheit

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 229. — [2]) Revue scient. Quesneville [2.] T. XI, p. 301; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 343; Compt. rend. de l'acad. Bd. XXIII, p. 419; Pharm. Centralbl. 1846, S. 922; Berzelius Jahresber. Bd. XXVII, S. 273. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XXV, p. 781; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 329; Pharm. Centralbl. 1848, S. 95; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 551. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 321; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 214.

nachgewiesen ist, dass ein Gemenge von buttersaurem und essigsaurem Salz dieselben Producte wie die Butteressigsäure liefert, kann die Pseudoessigsäure weder als identisch mit Propionsäure, noch als ein blosses Gemenge von Buttersäure mit Essigsäure angesehen werden, so manche Erscheinungen auch für eine und die andere Ansicht sprechen. Jedenfalls kann die Butteressigsäure leicht verwechselt werden mit der Propionsäure, und es mag zuweilen eine solche Verwechselung beider nach einer oder der anderen Richtung stattgefunden haben, aber eben so leicht kann dies mit einem Gemenge von Buttersäure und Essigsäure stattgefunden haben.

Nöllner erhielt die Butteressigsäure, indem er Weinstein, der noch $^1/_5$ hefiger Theile enthielt, durch Kalkbrei zuerst neutralisirte, dann die Lösung von neutralem weinsauren Kali mit schwefelsaurem Kalk zersetzte, und den ausgewaschenenen Kalk an heissen Sommertagen sich selbst überliess. Es trat dann schnell Gährung ein, wobei sich Kohlensäure entwickelte, und kohlensaurer neben butteressigsaurem Kalk sich bildete. Nach dem Aufhören der Gährung wurde das Salz durch Schwefelsäure zersetzt und destillirt. — Um ganz reine concentrirte Säure zu erhalten, wird die verdünnte Säure mit Natron gesättigt, die Lösung abgedampft und das trockene Salz mit Schwefelsäure, die mit $^1/_4$ Volumen Wasser verdünnt ist, oder mit Phosphorsäure zersetzt, wobei sich die Säure als eine ölige Schicht abscheidet.

Nach Nicklè's[1]) neueren Versuchen bildet sich Butteressigsäure, wenn man eine gemengte Lösung von gleichen Aequivalenten buttersaures und essigsaures Salz in verdünnte Schwefelsäure giesst; es soll sich Butteressigsäure abscheiden, die, mit Basen neutralisirt, butteressigsaures Salz giebt.

Die Butteressigsäure hat die meisten Eigenschaften wie die Propionsäure, sie besitzt im concentrirten Zustande einen Geruch nach Essigsäure, sie riecht viel weniger stark als Buttersäure; mit Wasser verdünnt, zeigt sie den widrigen Schweiss- oder Käsegeruch der flüchtigen fetten Säuren; sie lässt sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen, und scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium unverändert ab (Unterschied von einem Gemenge von Essigsäure mit Buttersäure), sie hat, nach Dumas, einen constanten Siedepunkt von 140° C., nach Limpricht und Uslar fängt sie etwas über 120° C. an zu sieden, wobei unreine Essigsäure übergeht, und der Siedepunkt steigt allmälig auf über 160° C., wobei Buttersäure destillirt, ohne dass er in der Nähe von 140° C. stationär bliebe; durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sie sich fast vollständig in Essigsäure und Buttersäure zersetzen. Die Butteressigsäure zerfällt überhaupt im freien Zustande leicht in diese beiden Säuren.

Die Säure scheint sich nur bei Gährung von weinsaurem Kalk zu bilden, durch Gährung von rohem oder gereinigtem Weinstein wird nur Essigsäure erhalten. *Fe.*

Butteressigsaure Salze. Die butteressigsauren Salze lassen sich leicht direct darstellen; sie zeigen in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen der Metacetonsäure; nach Nicklès krystallisirt aber aus einem Gemenge von essigsaurem und butteressig-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXIII, p. 351; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 294.

saurem Silberoxyd (oder Natron) jedes Salz für sich, während bei einem Gemenge von essigsauren und metacetonsauren Salzen der genannten Basen sich Doppelsalze bilden, welche nur eine der Basen und die beiden Säuren enthalten. Ferner sind Gemenge von essigsaurem und metacetonsaurem Kupferoxyd (oder Baryt) unkrystallisirbar, während butteressigsaurer Baryt sich von essigsaurem Baryt durch Krystallisation leicht trennen lässt.

Die Butteressigsäure, mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, bildet leicht eine ätherische Flüssigkeit von angenehmen Obstgeruch, die beim Rectificiren vollständig zerfällt in Essigäther und Buttersäureäther, daher wohl nur ein Gemenge beider ist. Aehnlich verhält die Säure sich beim Behandeln mit Holzgeist und Schwefelsäure. Bei der trockenen Destillation des butteressigsauren Kalis mit arseniger Säure zeigt sich ein dem Kakodyl ähnlicher Geruch.

Bei der trockenen Destillation des Barytsalzes für sich bildet sich ein ölartiges Product, welches Propylal, Propion und Propylen enthält (Limpricht und v. Uslar).

Bei der Behandlung des butteressigsauren Natrons mit Phosphoroxychlorid werden Gemenge von Essigsäure- und Buttersäureanhydrid, so wie von Acetylchlorür und Butyrylchlorür erhalten.

Butteressigsaurer Baryt: $BaO \cdot C_6H_5O_3 + HO$. Das Barytsalz krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen, die zum rhombischen System gehören (Nicklès), es löst sich leicht, besonders in heissem Wasser, sehr wenig in absolutem Weingeist; beim Erwärmen verliert es 1 Aeq. Wasser, aber erst bei 200° C. vollständig. Dieses Salz hat die Zusammensetzung und im Wesentlichen die Eigenschaften wie propionsaurer Baryt; beim Zersetzen durch schwefelsaures Kupferoxyd zerfällt die freiwerdende Säure aber sogleich in Buttersäure und Essigsäure (Nicklès).

Butteressigsaures Bleioxyd. Das neutrale Bleisalz krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung bei starker Kälte schwierig in blumenkohlähnlichen Massen. Das Salz schmilzt in der Wärme, wobei sich auch Säure verflüchtigt, an feuchter Luft zerfliesst es. Wird eine concentrirte Lösung des neutralen Bleisalzes mit Chlorbariumlösung versetzt, so lange beim Schütteln der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, so schiesst beim langsamen Verdunsten ein Doppelsalz in quadratischen Säulen an, welche Baryt und Blei zu gleichen Aequivalenten, aber auch Chlor enthalten; sie sind leicht in Wasser löslich, und verlieren bei 100° C. 2,6 Proc. Wasser (Nicklès).

Basisches butteressigsaures Bleioxyd bildet sich, wenn das vorige Salz mit Bleioxyd gekocht wird; das Salz krystallisirt etwas über 0° aus nicht zu concentrirten Lösungen sehr langsam in wasserhellen Octaëdern, welche 42 Proc. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verwittern an der Luft, sie schmelzen unter 19° C. in ihrem Krystallwasser, und lösen sich leicht in Weingeist. Aus sehr concentrirten Lösungen erhält man das Salz in Tafeln; dieselben bilden sich, wenn das octaëdrische Salz einige Zeit geschmolzen wird, unter Ausdehnung. — Bei einer starken Kälte scheidet sich das Salz aus der ganz concentrirten Lösung in durchsichtigen Kugelsegmenten ab, welche beim schwachen Erwärmen z. B. auf der Hand unter schwachem Geräusch vom Mittelpunkt aus zerreissen. Das basische Bleisalz ist auch leicht in Weingeist löslich. Durch Versetzen der kochenden Lösung des

Bleisalzes mit etwas Ammoniak wird ein krystallinisches Pulver gefällt (Nöllner).

Butteressigsaures Kali. Das Kalisalz krystallisirt in dünnen Tafeln, die sehr leicht zerfliessen.

Butteressigsaurer Kalk: $CaO . C_6 H_5 O_3$. Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft, es bildet seideglänzende Nadeln, nach Nicklès regelmässige Octaëder und ist in Wasser leicht löslich.

Butteressigsaures Kupferoxyd. Das Salz krystallisirt in dunkelblaugrünen Tafeln, es verliert bei 100° C. einen Theil seines Krystallwassers; bei höherer Temperatur wird es zersetzt, wobei sich ein Theil der Säure unzersetzt abscheidet; auf Wasser rotirt es, löst sich aber wenig darin; leichter ist es in Weingeist löslich.

Butteressigsaures Natron. Aus einer verdünnteren Lösung krystallisirt das Salz in zerfliesslichen Octaëdern; aus einer concentrirteren wird es als eine weisse, talgartige amorphe oder als eine krystallinisch-strahlige Masse erhalten.

Butteressigsaures Quecksilberoxydul. Dieses Salz wird in atlasglänzenden Schuppen krystallisirt erhalten; es wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Einfluss des Lichtes roth.

Butteressigsaures Silberoxyd: $AgO . C_6 H_5 O_3$. Eine siedende Lösung des Ammoniaksalzes wird mit einer siedenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden Nadeln ab, ähnlich wie essigsaures Silberoxyd; es ist in Wasser schwer löslich.

Butteressigsaures Zinkoxyd. Dieses Salz ist in Wasser löslich, wird aber durch Kochen damit zersetzt. *Fe.*

Butterfett s. Butyrin.

Butterige Säure, Butyralsäure. Diesen Namen giebt Chancel der nicht näher untersuchten Säure, welche nach ihm entsteht, wenn Butyral mit Silberoxyd und Wasser gekocht wird, und von der er glaubt, dass sie vielleicht ein niedrigeres Oxyd des Radicals der Buttersäure enthalte und sich zur Buttersäure ähnlich verhalte, wie die Aldehyd- oder Lampensäure zur Essigsäure. (s. Butyral, Verwandlungen durch Silberoxyd). *Fe.*

Buttermilch s. Butter.

Buttermilcherz, Buttermilchsilber, thoniges Hornsilber, erdiger Silberhornspath, *Buttermilk-Silver*, von Andreasberg am Harz, welches sich auf der verlassenen Grube St. Georg 1576 und im Anfange des 17. Jahrhunderts vorfand, ist ein Gemenge von Thon und Chlorsilber, wie Klaproth's[1]) Analyse zeigt, die 24,64 Silber, 8,28 Salzsäure, 67,08 Thonerde ergab. Das von Calcit und Harmotom begleitete Erz ist sehr weich, bildet Ueberzüge oder Anflüge, oder erscheint eingesprengt, im Bruche erdig und matt, im Striche Wachsglanz annehmend, im Innern licht berggrün ins Weisse, aussen bläulich grün oder röthlich braun angelaufen. *K.*

Buttermilchsilber s. Buttermilcherz.

---

[1]) Beiträge Bd. I, S. 135.

Butterölsäure. Bromeis[1]) hatte die Oelsäure aus der Kuhbutter abgeschieden und ihre Zusammensetzung $= HO . C_{34}H_{30}O_4$ gefunden, wonach sie für eigenthümlich und verschieden von der Mandelölsäure gehalten, daher als Butterölsäure bezeichnet wurde. Gottlieb hat nun später durch seine Untersuchung der Oelsäure nachgewiesen, dass der Unterschied in Zusammensetzung und Eigenschaften bedingt ist durch beigemengte Oxydationsproducte, und dass im reinen unveränderten Zustande die Butterölsäure identisch ist mit der Oelsäure aus Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett und wahrscheinlich aus allen nicht trocknenden Oelen (s. Oelsäure Bd. V, S. 649); Heintz[2]) hat endlich auch nachgewiesen, dass die reine Butterölsäure die Zusammensetzung der reinen Oelsäure hat. *Fe.*

Buttersäure, Butyrilsäure, *Acide butyrique.* Eine flüchtige Fettsäure. Formel $C_8H_8O_4$, von Chevreul[3]) entdeckt und zuerst untersucht; er gab die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_8$ an; Bromeis[4]) fand sie $= C_8H_7O_4$; Pelouze und Gélis[5]) stellten die Säure zuerst künstlich dar und gaben zuerst die Formel $C_8H_8O_4$ als unzweifelhaft richtig an. Die rationelle Formel ist $HO . C_8H_7O_3$ oder $HO . C_2(C_6H_7)O_3$, oder, nach der Gerhardt'schen Schreibweise, $\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Die Buttersäure findet sich in der Natur theils frei, theils als Glycerid im Thier- wie im Pflanzenreich; sie bildet sich bei Zersetzung von mannigfachen Thier- und Pflanzensubstanzen durch verschiedenartige Reactionen.

Chevreul fand die Säure zuerst unter den Producten, die durch Verseifung der Kuhbutter erhalten werden, und gab ihr daher den Namen; später ist sie dann im Schweisse des Menschen, in mancher Magenflüssigkeit, in der ausgepressten Flüssigkeit von gehacktem Fleisch des Menschen und verschiedener Thiere und in der Milzflüssigkeit des Menschen nachgewiesen (Scheerer[6]) so wie schon früher im Harn (Berzelius[7]); sie findet sich unter den flüchtigen Säuren des Leberthrans (de Jongh; Wagner[8]); fertig gebildet im thierischen Körper findet sie sich in dem Saft, den manche Laufkäfer, namentlich *Carabus niger* und *C. auratus*, wenn sie gereizt werden, aus einer am After sitzenden Drüse ausspritzen (Pelouze[9]). Pelouze macht darauf aufmerksam, dass diese Käfer vorzugsweise animalische Nahrung geniessen. Man erhält Buttersäure ferner durch Destillation von Johannisbrod[10]), und aus alten Früchten des Seifenbaums (von *Sapindus saponaria*), der in Westindien und Südamerika vorkommt; wahrscheinlich ist sie zuweilen auch

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 55. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 137. — [3]) Annal. de chim et de phys. [2.] T. XXIII, p. 23; Recherches sur les corps gras. Paris. 1823, p. 215 et 209. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 66. — [5]) Compt. rend. de l'acad. T. XVI, p. 1262; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 436; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 241; Pharm. Centralbl. 1843, S. 519; 1844, S. 513. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 196; Pharm. Centralbl. 1849, S. 381; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 531; Verhandl. d. phys. med. Ges. in Würzburg Bd. II, S. 298. — [7]) Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 84. — [8]) Pharm. Centralbl. 1843, S. 696; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 155; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 435. — [9]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIII, p. 123; Chem. Centralbl. 1856, S. 702. — [10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 177; Pharm. Centralbl. 1846, S. 269.

in den Tamarindenfrüchten enthalten (Gorup-Besanez [1]). Auch die von *Achillea millefolium*, von *Tanacetum vulgare*, von *Arnica montana* und von *Rosa centifolia* (Krämer [2]), so wie von *Anthemis nobilis* (Wundt [3]) abdestillirten sauer reagirenden Wässer enthalten Buttersäure, meistens neben mehr oder weniger anderen flüchtigen Säuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Valeriansäure. Da viele flüchtige fette Säuren Aehnlichkeit im Geruch haben, und da sie in der Regel gemengt mit einander vorkommen, so ist der Geruch allein kein ausreichender Beweis für das Vorhandensein von Buttersäure, er kann höchstens die Vermuthung begründen; zum Beweis ist wenigstens die Atomgewichtsbestimmung eines oder einiger Salze erforderlich. Bloxam [4]) giebt an, dass die Fleischflüssigkeit unzweifelhaft Buttersäure enthält; Rebling [5]) erhielt diese Säure aus dem Guano so wie aus den menschlichen Faeces, und aus Excrementen von mit Fleisch gefütterten Vögeln so wie aus Schlangenkoth. Auch im rohen Bernsteinöl soll Buttersäure enthalten sein (Marsson [6]), und endlich ist diese Säure neben Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure in dem Brückenauer Mineralwasser zuerst von Scheerer [7]) nachgewiesen, nach ihm enthält das Wernarzer Wasser gegen 2 Milligr., die Stahlquelle dort etwa 1 Milligr. solcher flüchtiger Fettsäure in 1 Liter. Es fragt sich ob die Säure nicht durch Zersetzung organischer vielleicht thierischer Stoffe entsteht. Kraut [8]) fand in dem Wasser eines in mooriger Gegend entspringenden Baches neben den gewöhnlichen Mineralbestandtheilen eine reichliche Menge organischer Substanz (0,168 Gewicht im Liter), darin kaum Spuren von Buttersäure. Nachdem der eingedampfte Rückstand in einem halb damit gefüllten Gefäss einige Monate gestanden hatte, so liess sich Buttersäure (und Capronsäure) darin bestimmt nachweisen.

Die Buttersäure ist ein häufiges Umsetzungsproduct sehr verschiedenartiger organischer Substanzen. So hat man sie in der sauer gewordenen Milch des Kuhbaumes (*Palo de Vaca*) gefunden, im gegohrnen Gurkensaft, im Sauerkraut neben Milchsäure (Marchand [9]), im verdorbenen Getreide (L. Bonaparte [10]), vielleicht auch in gebrauchter Gerberlohe (Chautard [11]), wenn es hier nicht ein Gemenge von Propionsäure und Valeriansäure war (Chautard und Dessaignes [12]); in den bei der Bereitung von Alkohol aus Runkelrüben erhaltenen Rückständen fand sich, nachdem sie gefault waren, reichliche Buttersäure (Feneulle [13]); sie findet sich im gegohrnen diabetischen Harn neben

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 369; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 151; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 545. — [2]) Archiv f. Pharm. [2.] Bd. LIV, S. 9. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 429. — [4]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. X, p. 153; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 60; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 558. — [5]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XCII, S. 82; Bd. XCIII, S. 300. — [6]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 413. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 257; Pharm. Centralbl. 1856, S. 810. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 29; Chem. Centralbl. 1857, S. 944. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 43; Bd. XXXII, S. 506; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 293; Pharm. Centralbl. 1844, S. 670. — [10]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 1076; Pharm. Centralbl. 1845, S. 927. — [11]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. VII, p. 455; Pharm. Centralbl. 1845, S. 877; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 43. — [12]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XIII. p. 244; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 49; Pharm. Centralbl. 1848, S. 496. — [13]) Journ. de chim. med. [3.] T. X, p. 323.

anderen flüchtigen Fettsäuren (Fonberg. Klinger). Die Buttersäure ist in diesen Fällen das Product einer eigenthümlichen Zersetzung wahrscheinlich von Zucker, Stärke oder ähnlichen Substanzen, einer Gährung, welche, wenn man sie nach dem Product als eine besondere Art der Gährung bezeichnen will, Buttersäuregährung nennen kann. Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Stärke, Gummi, Schleim und ähnliche Pflanzenstoffe gehen durch Gährung in Buttersäure über (Döpping und Struve [1]), zuweilen unter nicht genau erkannten Bedingungen; hauptsächlich scheint die Gegenwart von Kreide, damit keine freie Säure entsteht, und als Ferment Caseïn oder alter Käse, wie er sich im Handel findet, günstig zu wirken; die Gegenwart der Luft beschleunigt die Umsetzung, scheint aber nicht unerlässlich zu sein. Diese Gährung erfordert eine Temperatur von 25° bis 35° C., es entwickelt sich Kohlensäure und meistens reichlich Wasserstoff. Man erhält daher Buttersäure, wenn man Zuckerlösungen, Stärkekleister, gekochte und zerriebene Kartoffeln, Kartoffelkleie und ähnliche Stoffe mit Zusatz von Wasser, Kreide und einem Ferment (Käse oder Fibrin), oder wenn man Mehl von Bohnen, Erbsen, Linsen und Getreide, oder wenn man Eibischwurzel, Lilienzwiebel, Quittenkerne u. dergl. für sich unter Wasser bei 25° bis 30° C. gähren lässt [2]),

Mehrere Tange, wie *Fucus nodosus* und *vesiculosus* geben bei der Gährung bei Gegenwart von Kalk vorzugsweise Essigsäure neben wenig Buttersäure (Stenhouse). Nach Schubert dient auch Fleisch als Ferment. Nach Pelouze haben alle Theile des Darmcanals vom Menschen und vom Hunde die gleiche Fähigkeit wie Caseïn, Zucker in Buttersäure überzuführen.

Häufig geht hier der Bildung von Buttersäure die von Milchsäure voraus (s. S. 566). — Ueberlässt man äpfelsauren Kalk einer sehr stürmischen Gährung, so bildet sich neben Bernsteinsäure, und vielleicht auch durch Zersetzung derselben, Buttersäure (vgl. d. Art. Bernsteinsäure). Die oben erwähnten sogenannten Kohlenhydrate enthalten nach Aufnahme der Elemente von Wasser oder für sich schon (wie Traubenzucker $= C_{12}H_{12}O_{12}$) die Elemente von Buttersäurehydrat ($C_8H_8O_4$), Kohlensäure ($4\,CO_2$) und Wasserstoff ($4\,H$).

Auch stickstoffhaltige Thier- und Pflanzenstoffe erzeugen für sich allein durch Fäulniss Buttersäure; so bildet Hefe oder feuchtes Fibrin im Sommer schnell Buttersäure und essigsaures Ammoniak (Wurtz, Brendecke [3]); Thiercaseïn, unter Wasser faulend, liefert valerian- und buttersaures Ammoniak, Salze die sich daher in reichlicher Menge im Limburger und ähnlichen Käsesorten finden (Iljenko und Laskowski [4]).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 275: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 278; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 328; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 545.

[2]) Erdmann und Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX. S. 465; Pharm. Centralbl. 1843, S. 719. — Scharling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 313; Pharm. Centralbl. 1844, S. 543. — Larocque, Journ. de pharm. et de chim. 1844, Novbr. p. 349; Pharm. Centralbl. 1845, S. 218. — Schubert, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 256; Bd. XXXVI, S. 47. — Schulze, Archiv f. Pharm. [2.] Bd. LVII, S. 272; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 326. — Sullivan, Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 230.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XI, p. 253; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 291; Compt. rend. T. XVIII, p. 704; Pharm. Centralbl. 1844, S. 495.

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 78; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 268; Pharm. Centralbl. 1848.

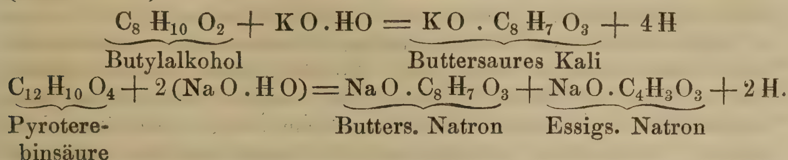
Die Buttersäure bildet sich ferner neben anderen flüchtigen fetten Säuren bei der trockenen Destillation von Torf in hohofenartigen Apparaten (Sullivan [1]), so wie bei der Destillation von Oelsäure (Gottlieb [2]), vielleicht auch beim Verseifen von reinem Stearin mit Kalihydrat, so wie bei anhaltendem Erhitzen von Aethal oder Palmitinsäure mit Kali-Kalk nicht über 270° C., so lange sich noch Wasserstoff entwickelt (Scharling [3]), nach Heintz [4]) jedoch nur in dem Fall, wenn beim Erhitzen Luftzutritt stattfindet. Man erhält sie in grösserer Menge neben vielen der flüchtigen Säuren, deren Hydrate die Zusammensetzung $C_n H_n O_4$ haben, durch Oxydation der Oelsäure mittelst kochender starker Salpetersäure (Redtenbacher [5]). Aehnlich verhalten sich die flüchtigeren Brenzöle von Rüböl, das Terpentinöl (Schneider [6]), und das Maynas-Harz (von *Calophyllum*. Lewy [7]); durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure erhält man daraus Buttersäure, aber immer neben anderen flüchtigen Säuren.

Wird Caseïn, Fibrin, Albumin oder Thierleim mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure destillirt, so findet man im Destillat auch Buttersäure, freilich neben vielen anderen sauren und neutralen Körpern. Diese Säure bildet sich ebenfalls bei der Oxydation von Pflanzenfibrin durch Kochen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure (Guckelberger [8]), so wie bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Valeriansäure (Neubauer [9]). Auf trockenem Wege erhält man Buttersäure durch trockene Destillation von Tabacksblättern, oder wenn man Thiercaseïn mit gleichen Theilen Kalihydrat längere Zeit schmilzt, wobei zugleich Valeriansäure entsteht (Liebig. Zeise [10]). Buckton [11]) fand sie neben Caprilsäure und Oenanthylsäure unter den durch Kochen von chinesischem Wachs mit Salpetersäure erhaltenen flüchtigen Producten; Bouis giebt an, dass sie sich neben Bernsteinsäure und anderen Säuren beim Kochen von Caprylalkohol mit verdünnter Salpetersäure bilde; nach Blyth [12]) bildet sie sich bei der Oxydation von Coniin mittelst Platinchlorid, Chromsäure, und Salpetersäure. Hofstädter [13]) und später Filipuzzi [14]) erhielten beim längeren Erhitzen von Paraffin mit Salpetersäure neben Bernsteinsäure auch Buttersäure. Durch einfache Oxydation bildet sie sich endlich bei der Einwirkung rauchender kochender Salpetersäure auf Valyl ($C_8 H_9$), wobei gleichzeitig wahrscheinlich eine Nitrobuttersäure ($HO . \left.\begin{matrix} C_8 H_6 \\ N O_4 \end{matrix}\right\} O_3$) entsteht (Kolbe [15]);

---

[1]) Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S 280. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 33; Pharm. Centralbl. 1846, S. 341. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XCVI, S. 236. — [4]) Ebend. Bd. XCVII, S. 271. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 41; Pharm. Centralbl. 1847, S. 19. — [6]) Wiener Akad. Berichte, Mai 1849, S. 307; u. Novbr. S. 337; Chem. Gaz. 1844, p. 344; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 107; Pharm. Centralbl. 1849, S. 473 u. 484. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 283. — [8]) Annal. d. Chem, u. Pharm. Bd. LXIV, S. 39; Pharm. Centrabl. 1848, S. 37 u. 53; Chem. Gaz. 1848, p. 89 u. 114; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 847; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 24; Pharm. Centralbl. 1850, S. 106; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 510. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 59. — [10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 127; Ebend. Bd. XLVII, S. 215. — [11]) Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. X, p. 166; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857, S. 303. — [12]) Chem. Soc. Qu. Journ. Vol. I, p. 345; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 73. — [13]) Berichte d. Wien. Akad. Bd. XIII, S. 436. — [14]) Ebend. Bd. XVII, S. 425. — [15]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 257; Chem. Soc. Quart. Journ.

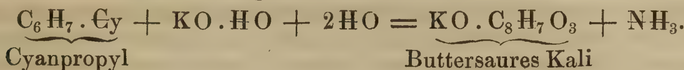
so wie unter Wasserstoffentwickelung bei Einwirkung von Natron-Kalk auf Butylalkohol bei 250° C. (Wurtz [1]), und mit gleichzeitiger Bildung von Essigsäure beim Erhitzen von Pyroterebinsäure mit Alkalihydrat (Chautard [2]):



$$\underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_8H_7O_3}_{\text{Buttersaures Kali}} + 4H$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_4}_{\text{Pyroterebinsäure}} + 2(NaO.HO) = \underbrace{NaO.C_8H_7O_3}_{\text{Butters. Natron}} + \underbrace{NaO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Natron}} + 2H.$$

Buttersäure entsteht auch bei der Einwirkung von Alkalien auf das auf so verschiedene Weise darstellbare Cyanpropyl (Butyronitril) unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak:



$$\underbrace{C_6H_7.Cy}_{\text{Cyanpropyl}} + KO.HO + 2HO = \underbrace{KO.C_8H_7O_3}_{\text{Buttersaures Kali}} + NH_3.$$

Nach Chancel's noch zu bestätigender Angabe bildet sich ferner Buttersäure durch Oxydation des Butyrals (s. d. Art.) mittelst rauchender Schwefelsäure [3]).

Zur Darstellung von Buttersäure aus Butter wird diese mit verdünnter Kalilauge verseift, die klare Seifenlauge in einer Destillirblase mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Wasser zersetzt, und dann die wässerige Masse destillirt; der Rückstand wird wieder mit Wasser übergossen, und nochmals destillirt, so lange das Destillat noch trübe ist und sauer reagirt. Statt die ganze Masse zu destilliren, kann man auch nur die beim Zersetzen der Seife mit wässeriger Säure und die durch Abwaschen der dabei abgeschiedenen fetten Sauren mit Wasser erhaltenen sauren Flüssigkeiten mengen und destilliren. Das Destillat wird mit Barythydrat neutralisirt, die ganze Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, und 1 Thl. des trockenen Barytsalzes mit 5 bis 6 Thln. Wasser behandelt; hierbei löst sich aller buttersaure und der capronsaure Baryt auf, während die schwerer löslichen Salze der Caprilsäure und Caprinsäure zurückbleiben. Aus der Lösung krystallisirt beim Abdampfen zuerst das capronsaure Salz in feinen Nadeln; beim Verdampfen der Mutterlauge krystallisirt dann das reine buttersaure Salz in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Behandeln dieser Krystalle mit $2^3/_4$ Thln. Wasser löst sich dann alles buttersaure Salz, während kaum capronsaurer Baryt sich löst; beim Verdampfen wird das reine Salz erhalten, aus dem dann durch Zusatz von Schwefelsäure die Buttersäure abgeschieden wird (Chevreul, Lerch [4]).

Statt durch Krystallisation der Barytsalze, wie sie Chevreul zuerst angegeben hat, kann die Trennung der flüchtigen Fettsäuren, wie sie gemengt aus der Butterseife erhalten werden, auch so vorgenommen werden, dass man die Säuren nicht vollständig mit Natron neutralisirt und dann destillirt, indem hierbei zuerst die Buttersäure sich verflüchtigt (Liebig). Immer ist aber die Gewinnung dieser Säure aus der Kuh-

T. II, p. 157; Pharm. Centralbl. 1849, S. 325; Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XVI, p. 385. — [1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLII, pag. 13. — [2]) Journ. de pharm. [3.] T. XXVIII, p. 192. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 146; Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. VII, p. 113; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 300. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 216; Pharm. Centralbl. 1844, S. 289.

butter kostspielig und umständlich, und es ist kaum möglich, so ein ganz reines Präparat in merkbarer Menge zu erhalten. In jeder Hinsicht empfehlenswerther sind die Methoden der Gewinnung der Buttersäure aus Johannisbrot (Redtenbacher[1]), (Marsson[2]), oder durch Gährung von Zucker (Pelouze und Gélis[3]), (Bensch[4]).

Man destillirt das klein geschnittene Johannisbrot, welches mit Wasser übergossen ist, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so lange das Destillat noch sauer reagirt (Redtenbacher). Vortheilhafter ist es, nach Marsson, wenn man 4 Kilogramm zerstossenes Johannisbrot, von dem man die Samen absieben kann, mit 10 Liter Wasser übergiesst, $^3/_4$ Kilogramm Kreide zusetzt und das Gemenge etwa drei Wochen bei einer Temperatur von 30° bis 40°C. stehen lässt. Die ganze Masse wird nun mit Wasser verdünnt und aufgekocht, darauf mit $^3/_4$ Kilogramm Schwefelsäure, die zuvor auch mit etwas Wasser verdünnt ist, gemischt, und alsdann destillirt, so lange das Destillat noch sauer reagirt. Das saure Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, die neutrale Lösung durch Eindampfen concentrirt und die concentrirte Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt (auf 3 Thle. verbrauchtes krystallisirtes kohlensaures Natron 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure), worauf sich unreine Säure abscheidet, zum Theil aber auch in der Lösung des sauren schwefelsauren Natrons gelöst bleibt. Man gewinnt und reinigt diese Säure weiter wie unten angeführt wird.

Um Zucker durch Gährung in Buttersäure zu verwandeln, ist die nachstehende Vorschrift sehr passend: man löst 6 Kilogramm Rohrzucker in 26 Liter Wasser, dem man 30 Gramm Weinsäure zusetzt, und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen. Man vertheilt dann $^1/_4$ Kilogramm stinkenden alten Käse in 8 Liter abgerahmter geronnener saurer Milch, setzt die Mischung zu der Zuckerlösung und fügt noch 3 Kilogramm Schlämmkreide hinzu. Nun lässt man die Flüssigkeit an einem warmen Ort fünf bis sechs Wochen stehen, so dass sie eine möglichst gleichförmige Temperatur von 30° bis 35°C. behält; man rührt die Masse öfters um und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser. Zuerst wird die Masse schleimig, dann gesteht sie zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk; sobald sie wieder dünnflüssig geworden ist und alle Gasentwickelung (Kohlensäure und Wasserstoff) aufgehört hat, ist die Gährung beendigt. Die gegohrene Masse wird dann mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, mit der Lösung von 8 Kilogramm krystallisirtem kohlensauren Natron versetzt, das Filtrat auf 10 Kilogramm eingedampft und mit $5^1/_2$ Kilogramm Schwefelsäure, welche mit $5^1/_2$ Kilogramm Wasser vermischt war, versetzt. Es bilden sich sogleich zwei Schichten, oben sammelt sich eine bräunlich gefärbte ölige Schicht von unreiner Buttersäure, unten scheidet sich eine Lösung von saurem schwefelsauren Natron ab, welche letztere noch Buttersäure enthält und daher für sich destillirt wird. Das Destillat wird wieder mit kohlensaurem Natron gesättigt und ein-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 177; Pharm. Centralbl. 1846, S. 269. — [2]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XLVIII, S. 298; Pharm. Centralbl. 1847, S. 309 u. 1848, S. 720. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X. p. 436; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 241. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 177; Pharm. Centralbl. 1847, S. 405; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847/48, S. 554.

gedampft, darauf mit Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene ölige Buttersäure der früheren beigemengt. Um die so erhaltene rohe Säure zu rectificiren, wird ihr zuerst etwa $^1/_{16}$ ihres Gewichts Schwefelsäure zugesetzt; dadurch wird die Abscheidung von neutralem schwefelsauren Natron verhindert, was beim Kochen starkes Stossen verursachen würde. Die rectificirte Buttersäure wird dann mit Chlorcalcium gesättigt und nochmals destillirt. Zuerst geht wasserhaltige Buttersäure über, mit einer Spur Salzsäure, denn kommt reine concentrirte Säure und in der Retorte bleibt etwas braun gefärbte Buttersäure mit Chlorcalcium (Bensch).

Nach Schubert wendet man Stärkekleister an, dem man ein Viertel Fleisch als Ferment zusetzt; statt Stärkekleister kann man gekochte und mit wenig Wasser verrührte Kartoffeln anwenden; die Gährung ist bei Anwendung von Stärkmehl statt Zucker in fünf bis sechs Tagen vollendet (Schubert[1]). Dieses Verfahren ist, nach Nicklès[2]), vortheilhaft, weil es auch im Kleinen sich anwenden lässt, und bei sehr wechselnder Temperatur gute Resultate giebt.

Die Ausbeute an Buttersäure ist nach verschiedenen Angaben sehr verschieden; Redtenbacher erhielt aus Johannisbrot durch Destillation mit wenig Schwefelsäure 0,66 Proc.; Döbereiner erhielt daraus durch Destillation ohne Schwefelsäure nur 0,05 Proc.; Marsson gewann aus dem Johannisbrot nach der Gährung $7^1/_2$ Proc. reiner concentrirter und gegen 6 Proc. unreiner, etwas wasserhaltender Säure; Hübschmann erhielt gleiche Resultate; Bensch erhielt nach der angegebenen Vorschrift nahe 30 Proc. vom Gewicht des Rohrzuckers reine concentrirte Buttersäure.

Das Buttersäurehydrat ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, der zugleich an Essigsäure und an ranzige Butter erinnert; besonders in verdünntem Zustande tritt der Geruch stark und unangenehm hervor, bei Gegenwart von wenig Ammoniak riecht die Säure höchst widerlich schweissig, sie schmeckt stark sauer und brennend, greift die Haut an und zerstört sie wie die stärkste Mineralsäure; sie hat ein specif. Gewicht von 0,963 bei 15° C. (Pelouze), 0,9886 bei 0° C., 0,9739 bei 15° C. und 0,9675 bei 25° C. (Kopp); der Ausdehnungscoefficient bei Temperaturen zwischen 12° und 142° C. ist (nach Kopp):

$$0{,}0010461\,t + 0{,}00000056244\,t^2 + 0{,}000000054201\,t^3.$$

Die specifische Wärme der Säure ist zwischen 45° und 21° C. = 0,503 (Kopp). Sie bleibt noch bei 20° C. flüssig, krystallisirt aber, in einem Gemenge fester Kohlensäure und Aether abgekühlt, in wasserhellen Blättchen. Die Buttersäure löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Holzgeist und Alkohol, aus der concentrirten wässerigen Lösung wird sie durch leichtlösliche Salze, Chlorcalcium, ebenso durch concentrirte Säuren u. s. w. in Form eines dünnflüssigen Oels abgeschieden. Die Säure löst leicht Fette, fette Oele und Harze.

Die Säure siedet nach Pelouze und Gélis bei 164° C., nach Kopp bei 157° C., nach Pierre bei 163° C.; die latente Wärme des Dampfes ist 114,9° C. (Pierre); das specif. Gewicht des Dampfes ist bei Temperaturen von über 250° bis 330° C. = 3,10, näher dem Siedepunkte ist der

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 47. — [2]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1846, p. 320.

Dampf schwerer; bei 177° C. = 3,68 (Cahours). Eine Verdichtung auf 3 Volumen entspricht 4,05; auf 4 Volumen = 3,04 specif. Gewicht. Buttersäurehydrat verwandelt sich in einem geschlossenen Raum, den es im flüssigen Zustande zu ein Viertel erfüllt, schon bei 220° C. vollständig in Dampf (Pierre).

Verwandlungen der Buttersäure. 1) Durch Elektrolyse [1]) wird Buttersäure, analog der Valeriansäure zersetzt, es bildet sich dabei Kohlensäure und ein flüchtiges Oel: $C_6 H_7$, nach Kolbe der Paarling in der Buttersäure.

2) Bei Zutritt der Luft oxydirt sich die Buttersäure, namentlich bei höherer Temperatur.

3) Chlor [2]) wird von Buttersäure in grosser Menge absorbirt, unter Einfluss des Sonnenlichts entstehen hier neben Chlorwasserstoff Substitutionsproducte der Buttersäure, zuerst Bichlorbuttersäure; bei längerer Einwirkung Quadrichlorbuttersäure (Pelouze und Gélis). Bringt man einige Tropfen Buttersäure in einen grossen Ballon mit Chlorgas, und setzt diesen dem Sonnenlicht aus, so entsteht Salzsäure, eine gelbe zähe Flüssigkeit und Oxalsäure, welche die Wände des Ballons krystallinisch überzieht.

Bichlorbuttersäure, $HO . C_8 H_5 Cl_2 O_3$, wird dargestellt, indem man trockenes Chlorgas durch Buttersäure, die am besten in einem Liebig'schen Kaliapparat enthalten ist, leitet; unter Einfluss von hellem Sonnenlicht wird das Chlor, selbst wenn der Strom ausserordentlich rasch ist, vollständig absorbirt, und erst nach einiger Zeit wird die Absorption langsamer. Die zähe gelbe Flüssigkeit wird dann auf 80° bis 100° C. erhitzt und ein Strom von trockenem Kohlensäuregas durchgeleitet, um alle Salzsäure zu verjagen.

Die Bichlorbuttersäure ist eine farblose, zähe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, im Geruch der Buttersäure ähnlich; sie ist in Wasser unlöslich, löst sich in jedem Verhältniss in Weingeist, sie brennt mit grüner Flamme unter Verbreitung von Salzsäuredämpfen; mit Kali, Natron oder Ammoniak giebt sie leicht lösliche Salze, deren Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden. Das bichlorbuttersaure Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . \left.\begin{matrix} C_8 H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_3$, entsteht sogleich und scheidet sich als eine ölige Flüssigkeit ab, wenn eine Lösung von Bichlorbuttersäure in Weingeist mit Schwefelsäure versetzt wird; der Aether kann durch Waschen mit Wasser und Destillation gereinigt werden.

Unter fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas auf Bichlorbuttersäure bildet sich nach und nach Quadrichlorbuttersäure, $HO . C_8 H_3 Cl_4 O_3$, welche sich als weisse feste Masse abscheidet, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die reine Säure krystallisirt in weissen, schiefen rhombischen Säulen, im Geruch der Buttersäure ähnlich, sie schmilzt bei 140° C. und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether; ihr Kalisalz ist löslich, es wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Wird Quadrichlorbuttersäure in Alkohol gelöst mit Schwefelsäure

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 341; Phil. Mag. Nov. 1847, p. 348; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 313. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 449.

gemengt, so bildet sich eine Krystallmasse, welche sich beim Erwärmen in zwei Flüssigkeiten scheidet, die schwerere ist wahrscheinlich der Aether der Quadrichlorbuttersäure; derselbe hat Aehnlichkeit mit dem Aether der Buttersäure und der Bichlorbuttersäure, er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, und brennt mit grün gesäumter Flamme.

4) Phosphoroxychlorid wirkt auf Buttersäure zersetzend, und je nach der Behandlung bildet sich Buttersäureanhydrid oder Butyrylchlorür. Wird zu Buttersäure mit Natron neutralisirt im trockenen Zustande tropfenweise das Oxychlorid gesetzt, so bildet sich das Anhydrid der Buttersäure (s. S. 571). Um Butyrylchlorür zu erhalten, trägt man 2 Thle. ganz trockenes feingepulvertes buttersaures Natron allmälig in 1 Thl. Phosphoroxychlorür ein; nachdem alles Salz zugesetzt ist, wird destillirt und das Destillat über sehr wenig buttersaurem Natron rectificirt, aber bei möglichst niedriger Temperatur, damit die beigemengte wasserfreie Buttersäure nicht mit übergeht. Die Zersetzung ist hier folgende:



$$\underbrace{3(NaO.C_8H_7O_3)}_{\text{Buttersaures Natron}} + PO_2Cl_3 = 3NaO.PO_5 + \underbrace{3(C_8H_7O_2.Cl)}_{\text{Butyrylchlorür.}}$$

Das Butyrylchlorür ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, es hat einen stechenden Geruch, an Buttersäure und Salzsäure erinnernd; siedet bei etwa 95° C. und destillirt ohne Zersetzung; es raucht an feuchter Luft; durch Wasser wird es augenblicklich in Salzsäure und Buttersäure zerlegt, in Berührung mit Anilin bildet sich sogleich Salzsäure und Butyranilid (s. Bd. I, S. 1066) (Gerhardt[1]).

5) Phosphorperchlorid zersetzt das Buttersäurehydrat, es bildet sich Phosphoroxychlorid und Butyrylchlorür $= C_8H_7O_2.Cl$, welche sich schwer trennen lassen (Cahours[2]).

6) Phosphorchlorid zerlegt, nach Béchamp[3]), das Buttersäurehydrat beim Erhitzen; es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, beim weiteren Erhitzen destillirt Butyrylchlorür und wasserhaltende phosphorige Säure bleibt rein zurück. In der Kälte findet keine merkbare Einwirkung und Wärmeentwickelung statt; die Reaction geht bei 60° bis 80° C. vor sich in folgender Weise:



$$\underbrace{2.C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure}} + PCl_3 = HCl + PO_3.HO + \underbrace{2.C_8H_7O_2.Cl}_{\text{Butyrylchlorür.}}$$

7) Wird Brom zu mit Kali gesättigter Buttersäure gesetzt, die eingetrocknete Salzmasse dann in Weingeist gelöst und mit Schwefelsäure das Kali abgeschieden, so bildet sich eine der Buttersäure ähnliche aber schwächer riechende Substanz, die jedoch nicht Buttersäure zu sein scheint[4]). Eine Säure von der Zusammensetzung der Bibrombuttersäure ($HO.C_8H_5Br_2O_3$) bildet sich bei Einwirkung von Brom auf citraconsaures Kali (s. Citraconsäure).

8) Phosphorbromid (PBr_3) wirkt in ähnlicher Weise wie das Chlorid auf Buttersäurehydrat ein, 2 Aeq. des Hydrats der letz-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXVII, p. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 279. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXV, p. 724. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 224; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 490. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 507.

teren werden durch 1 Aeq. Phosphorbromid beim Erwärmen auf 90° bis 100° C. zerlegt; die Reaction ist allmälig und nicht heftig; es bildet sich neben phosphoriger Säure, Bromwasserstoff und wahrscheinlich Butyrylbromür, $C_8H_7O_2Br$; die Producte lassen sich durch Erhitzen trennen, indem zuerst Bromwasserstoff entweicht, und dann das Butyrylbromür überdestillirt, während reine phosphorige Säure ($HO.PO_3$) zurückbleibt. Das Butyrylbromür wird nach dem Abwaschen mit Wasser rectificirt (Béchamp). Eine nähere Beschreibung des Productes ist nicht gegeben.

9) Phosphorperbromid (PBr_5). Nach Berthelot[1]) bildet sich bei Einwirkung von viel überschüssigem Phosphorperbromid auf Buttersäurehydrat, ein dem Buttersäureanhydrid entsprechendes Tribromür, $C_8H_7Br_3$, in welchem der Sauerstoff des Anhydrids vollständig erstetzt ist durch Brom. Dieses *Tribromure butyrique*, Tribrombuttersäureanhydrid oder Buttersäuretribromür, steht zur Buttersäure in demselben Verhältniss wie Bromoform zur Ameisensäure; man kann diesen Körper daher auch wenn auch nicht ganz passend Buttersäurebromoform nennen. Er zerfällt mit Wasser schnell in Bromwasserstoff und Buttersäurehydrat, noch leichter findet die analoge Zersetzung bei Gegenwart von wässerigen Alkalien statt, unter Bildung von Bromalkalimetall und buttersaurem Salz.

10) Phosphorpersulfid (PS_5) mit einem gleichen Aequivalent Buttersäure gemengt wirkt energisch und unter Wärmeentwickelung darauf ein; man nimmt diese Reaction in einem Kolben vor, der mit einem nach aufwärts gerichteten Kühlapparat verbunden ist, und unterstützt die Einwirkung später durch Erwärmen. Nach mehrstündiger Einwirkung destillirt man das Gemenge, und fractionirt die rothgefärbte Flüssigkeit, welche noch Buttersäure neben Thiobuttersäure und gelöstem Schwefel enthält; bei 130° C. geht die Thiobuttersäure (Schwefelbuttersäure nach Ulrich) über; ihre Formel ist $C_8H_8O_2S_2 = HO.C_8H_7OS_2$ oder $HS.C_8H_7O_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$. Diese Säure ist eine farblose Flüssigkeit von fast unerträglichem, lange haftenden Geruch, sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich, siedet bei 130° C., und löst Schwefel mit gelblicher Farbe. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen voluminösen Niederschlag $PbS.C_8H_7O_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$; das Salz löst sich in viel heissem Wasser, so wie in heissem Alkohol, es scheidet sich beim Erkalten in kleinen farblosen Krystallen ab, es zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei (Ulrich)[2]).

11) Jod wirkt äusserst schwierig auf Buttersäure ein; es löst sich beim Erwärmen darin, beim Erkalten scheidet es sich jedoch fast vollständig wieder ab; es bildet sich hierhei nur eine Spur von Jodwasserstoff.

12) Salpetersäure und Jodsäure lösen die Buttersäure in der Kälte ohne Zersetzung, wie es scheint. Durch lange Zeit fortgesetztes Kochen mit starker Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht wird die Buttersäure zu Bernsteinsäure oxydirt (Dessaignes[3]).

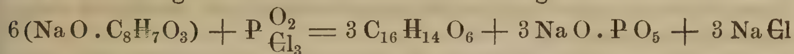
---

[1]) Institut. 1857, Juni 3; Compt. rend. de l'acad. T. XLVI, p. 422; Chem. Centralbl. 1858, S. 327. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 280; Chem. Centralbl. 1859, S. 551. — [3]) Compt. rend. T. XXX, p. 50; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 364; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S, 405.

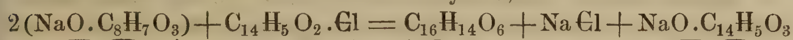
13) Schwefelsäure löst in der Kälte die Buttersäure ohne Zersetzung auf, beim Erwärmen schwärzt sich die Lösung, und es entwickelt sich schweflige Säure; der grösste Theil der Buttersäure destillirt jedoch unverändert über.

14) Wird arsenige Säure mit einem gleichen Gewicht buttersaurem Kali destillirt, so bilden sich stinkende Gase, und man erhält ein Destillat, welches aus einer leichteren farblosen, sauren Flüssigkeit besteht, unter der sich eine von Arsen fast schwarze, schwere und nicht saure Flüssigkeit befindet, welche letztere sich nicht mit der leichteren mischt, und einen dem Kakodyloxyd ähnlichen Geruch hat. — Wird das ganze Destillat mit Wasser und Magnesia geschüttelt und damit destillirt, so geht mit dem Wasser ein ölartiger Körper von kakodylähnlichem Geruch über, der Arsen enthält, sich entzünden lässt, und sich an der Luft braun färbt. Das neben diesem Oel erhaltene wässerige Destillat giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken weissen Niederschlag, und verliert dabei seinen Geruch. Das Quecksilbersalz löst sich beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten. Wird das wässerige Quecksilbersalz mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, so bildet der sich entwickelnde Wasserstoff in Berührung mit der Luft dicke weisse Dämpfe, und setzt an kalten Körpern eine orangefarbene Substanz ab. — Wird das Gemenge destillirt, so geht ein öliger, farbloser Körper von höcht unangenehmen Geruch über, der an der Luft raucht, sich aber nicht entzündet (Wöhler[1]). *Fe.*

Buttersäureanhydrid, wasserfreie Buttersäure, buttersaure Buttersäure. Das Anhydrid der Buttersäure (1853) von Gerhardt entdeckt. Formel: $C_{16}H_{14}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Gerhardt[2]). Es entsteht bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Benzoylchlorid auf überschüssiges buttersaures Natron nach folgender Reaction:



$$\underbrace{6(NaO\,.\,C_8H_7O_3)}_{\text{Butters. Natron}} + P\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{Cl_3} = \underbrace{3\,C_{16}H_{14}O_6}_{\text{Butters.-Anhydrid,}} + 3\,NaO\,.\,PO_5 + 3\,NaCl$$



$$\underbrace{2(NaO\,.\,C_8H_7O_3)}_{\text{Butters. Natron}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2\,.\,Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{C_{16}H_{14}O_6}_{\text{Butters. Anhydr.}} + NaCl + \underbrace{NaO\,.\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoes. Natron.}}$$

Zur Darstellung dieser wasserfreien Säure setzt man sehr allmälig 1 bis 2 Thle. Phosphoroxychlorid zu 4 Thln. trockenem buttersauren Natron; es findet eine heftige Einwirkung statt, man destillirt und rectificirt das Destillat über etwas buttersaurem Natron; bei der Rectification geht zuerst etwas Buttersäurehydrat über, da das Natronsalz sehr hygroskopisch ist; man fängt daher das bei 190° C. Uebergehende für sich auf.

Bei Anwendung von Benzoylchlorid (5 Thle.) auf buttersaures Natron (8 Thle.) verfährt man in gleicher Weise.

Das Buttersäureanhydrid ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen; sie riecht stark aber nicht so unangenehm wie das Hydrat, mehr dem Buttersäureäther ähnlich,

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 127; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 443; Pharm. Centralbl. f. 1849, S. 156.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 328; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 296.

ihr specif. Gewicht = 0,978 bei 12°,5 C.; sie siedet bei 190° C.; das specif. Gewicht des Dampfes = 5,44; sie schwimmt auf Wasser wie Oel, wird aber allmählig dadurch in Hydrat umgewandelt. Mit Anilin in Berührug bildet sich sogleich Butyranilid (s. Bd. I, S. 1066).

Buttersäurebromoform, Buttersäurebromür, s. unter Buttersäure, Verwandlungen durch Phosphorperbromid (s. S. 570).

Buttersaure Salze. Die buttersauren Salze entstehen leicht beim Sättigen der Basen oder ihrer kohlensauren Salze mit Buttersäure. Sie sind im trockenen Zustande geruchlos, feucht riechen sie dagegen nach Buttersäure. Sie sind krystallisirbar, in Wasser und meist auch in Alkohol löslich. Auf Wasser geworfen, zeigen viele buttersauren Salze, ehe sie sich lösen, eine rotirende Bewegung, ähnlich wie Camphor. Aus der concentrirten wässerigen Lösung eines buttersauren Salzes scheidet sich bei Zusatz von Schwefelsäure die Buttersäure als eine leichte ölige Schicht aus. Die buttersauren Salze werden durch Essigsäure oder Valeriansäure vollständig zersetzt; damit destillirt, geht Buttersäure fort. In einem Gemenge von Valeriansäure, Capronsäure und Buttersäure wird bei successivem Zusatz von kohlensaurem Natron zuerst nur die Valeriansäure und darauf die Capronsäure gebunden, und erst wenn diese vollständig gesättigt sind, verbindet sich auch die Buttersäure mit der Basis. Wird ein Gemenge von capronsaurem, valeriansaurem und buttersaurem Salz mit nicht hinreichender Menge Säure zersetzt, so scheidet sich bei der Destillation zuerst die Buttersäure ab. Wird Buttersäure mit neutralem essigsauren Kali versetzt, so geht bei der Destillation des Gemenges reine Buttersäure über, während buttersaures Kali gemengt mit saurem essigsauren Kali zurückbleibt. Wird Buttersäure mit saurem essigsauren Kali versetzt destillirt, so geht alle Buttersäure rein über, und im Rückstand befindet sich nur saures essigsaures Kali (Liebig[1]).

Bei höherer Temperatur werden alle buttersauren Salze zersetzt.

Buttersaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_8H_7O_3$. Die Buttersäure geht sehr leicht in die Aethyloxydverbindung über, selbst wenn keine Mineralsäure zugegen ist; die Aetherbildung erfolgt aber fast augenblicklich bei Gegenwart von Schwefelsäure. Der Aether bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von 1 Thl. Aether, 3 Thln. Buttersäure und 7 bis 8 Thln. Schwefelsäure destillirt; das Destillat enthält aber viel freie Buttersäure (Berthelot). Um Buttersäureäther darzustellen, löst man 2 Thle. Buttersäure in dem gleichen Gewichte starken Alkohols, und setzt dem Gemenge 1 Gewichtstheil Schwefelsäure zu; die Flüssigkeit erhitzt sich, und es scheidet sich sogleich der Aether ab, doch muss man das Gemenge noch kurze Zeit auf dem Wasserbad bis etwa 80° C. erwärmen, um alle Säure zu ätherificiren. Der auf der Flüssigkeit schwimmende Aether wird abgenommen, durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser gewaschen, zuletzt mit etwas Chlorcalcium und Kreide geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Das buttersaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch (nach Ananas), bei 0° C. von 0,904 specif. Gewicht (Kopp), oder 0,902 (Pierre); 100 Vol. desselben

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 355; Pharm. Centralbl. f. 1850, S. 107.

von 0° C. dehnen sich, bis 100° C. erwärmt, auf 114,11 Vol. aus. Der Ausdehnungscoëfficient ist (nach Kopp) zwischen 12° und 111° C. $= 0,00117817\,t + 0,0000013093\,t^2 + 0,000000009560\,t^3$. Der Brechungsexponent ist 1,3778 (Delffs). Dieser Aether siedet bei 115° C. (Kopp), bei 110° C. (Pelouze und Gélis), 119° C. (Pierre). Sein Gas hat ein specif. Gewicht = 4,02. Er löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol oder Holzgeist; durch wässeriges Kali wird er selbst beim Kochen nur langsam zersetzt, Ammoniak verwandelt ihn in Butyramid und Alkohol. Er wird zuweilen benutzt zur Fabrikation von künstlichem Rum, um diesem das Aroma des echten Rums zu geben; eine Lösung in Alkohol dient zum Aromatisiren von Zucker (s. Ananasessenz, Bd. I, S. 990).

Buttersaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O.C_8H_7O_3$, wird in ähnlicher Weise wie das Aethylsalz dargestellt; es hat ein specif. Gewicht von 0,852 bei 15° C.; sein Brechungsexponent = 1,402; es siedet bei 176° C. (Delffs).

Buttersaures Ammoniumoxyd. Die Buttersäure absorbirt leicht Ammoniakgas, es bilden sich zuerst Krystalle, bei weiterer Einwirkung werden diese flüssig, krystallisiren aber später wieder; die Säure löst sich auch leicht in wässerigem Ammoniak. — Das Ammoniaksalz ist sehr zerfliesslich. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird ihm Sauerstoff und Wasserstoff entzogen und Butyronitril (s. d. Art.) gebildet.

Buttersaurer Baryt, $BaO.C_8H_7O_3$, wird leicht erhalten durch Sättigen von Buttersäure mit Barytwasser; dieses Salz ist viel leichter in Wasser löslich, als die Barytsalze von Capril-, Caprin- und Capronsäure, und krystallisirt daher aus einer Lösung, welche alle die genannten Salze gemengt enthält, erst nach diesen. Darauf gründete Chevreul sein Verfahren, die genannten fetten Säuren von einander zu trennen und einzeln darzustellen (s. S. 565).

Die Lösung des Salzes reagirt schwach alkalisch, sie trübt sich an der Luft durch Absorption von Kohlensäure; ein Strom von Kohlensäure fällt eine geringe Menge Baryt. Beim Kochen des Salzes mit Wasser oder Alkohol entweicht Buttersäure. In höherer Temperatur wird das trockene Salz unter Bildung von kohlensaurem Baryt und Butyron zerlegt.

Der buttersaure Baryt krystallisirt aus der Lösung zuweilen wasserfrei, zuweilen mit verschiedenem Wassergehalt unter noch nicht gehörig festgestellten Bedingungen.

a) $BaO.C_8H_7O_3$. Dieses Salz krystallisirt aus der der Sonne ausgesetzen Lösung mitunter in perlmutterglänzenden Blättchen oder in wachsglänzenden, biegsamen, platten Säulen, zuweilen in harten körnigen Rinden, welche letzteren Krystalle durch öfteres Umkrystallisiren in die ersteren verwandelt werden. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 100° C. nicht, und nimmt auch bei dieser Temperatur nicht an Gewicht ab (Lerch).

b) $BaO.C_8H_7O_3 + 2HO$. Dieses Salz krystallisirt aus einer heissen concentrirten Lösung, es schmilzt nicht bei 100° C. (Chancel).

c) $BaO.C_8H_7O_3 + 4HO$ krystallisirt beim Verdampfen der Lösung an der Luft in abgeplatteten biegsamen Säulen von Fettglanz; es schmilzt etwas unter 100° C., ohne an Gewicht zu verlieren. Es löst sich in 2,77 Thln. Wasser von 10° C., und in 400 Thln. absolutem Weingeist von 5° C.

Buttersaures Bleioxyd: $PbO.C_8H_7O_3$. Bleioxyd wird in überschüssiger wässeriger Buttersäure gelöst, und die Lösung im Vacuum abgedampft, wobei das Salz in feinen Nadeln krystallisirt. Oder man setzt Buttersäure zu einer concentrirten Lösung von Bleizucker; es scheidet sich dann das buttersaure Salz als ein farbloses schweres Oel aus, das erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser wird es gereinigt.

Ein basisches Bleisalz, wohl $3PbO . C_8H_7O_3$, bildet sich als weisser Niederschlag, wenn wässerige Buttersäure mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, oder wenn Bleiessig mit buttersaurem Alkali gefällt wird. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Buttersaures Eisenoxyd. Eisen in Berührung mit wässeriger Buttersäure oxydirt sich an der Luft, es bildet sich eine rothe Lösung, aus der auf Zusatz von Wasser basisches Oxydsalz fällt, welches in viel Wasser sich wieder auflöst.

Wenn man ein Gemenge von metallischem Eisen mit etwas Gummi versetzt, dann gemahlenen Gyps und Wasser zusetzt und in einem schlecht verkorktem Gefäss stehen lässt, so bildet sich buttersaures und essigsaures Eisenoxyd neben Eisenoxydoxydul und Eisenoxyd (Chevreul[1]).

Buttersaures Kali: $KO . C_8H_7O_3$. Eine Lösung von kohlensaurem Kali, mit wässeriger Buttersäure neutralisirt, giebt, bei 25° bis 30° C. abgedampft, eine blumenkohlähnliche Salzmasse von süsslichem und butterartigem Geschmack. Dieses neutrale Salz ist sehr zerfliesslich, in $^4/_5$ seines Gewichtes Wasser löslich. — Es scheint auch ein saures Kalisalz zu existiren, welches bis jetzt aber nicht im trockenen Zustande dargestellt ist.

Buttersaurer Kalk: $CaO . C_8H_7O_3$. Das Salz wird dargestellt durch Sättigen von Kalkwasser mit überschüssiger Buttersäure und Abdampfen der Lösung. Die wasserhaltenden Krystalle, durchsichtige feine Nadeln, verlieren leicht und vollständig ihr Krystallwasser; sie sind schon in ungefähr 5 Thln. kaltem Wasser löslich; ihre Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur sehr ab, so zwar, dass aus einer kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen bis zum Sieden das Salz fast vollständig abgeschieden wird. Der trockene buttersaure Kalk wird beim Erhitzen zersetzt; es bilden sich hier verschiedenartige Producte, je nachdem mehr oder minder stark erhitzt, nachdem grössere oder geringere Menge Substanz hierbei angewendet wurde. Bei vorsichtigem Erhitzen kleinerer Mengen von buttersaurem Kalk bildet sich neben kohlensaurem Kalk fast reines Butyron (s. d. A.); werden grössere Mengen des Kalksalzes rasch erhitzt, so ist die Zersetzung weniger einfach; es bleibt dann neben kohlensaurem Kalk Kohle in merkbarer Menge zurück, und das Destillat ist ein Gemenge verschiedener flüchtiger Producte; es enthält neben Butyral und Butyron (s. d. A.) andere Verbindungen, die theils flüchtiger als das letztere, theils weniger flüchtig sind, und sich daher durch fractionirte Destillation trennen lassen, Producte, welche in neuester Zeit von Limpricht[2]) und von Friedel[3]) untersucht wurden.

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 555. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 183. — [3]) Ebendas. Bd CVIII, S. 125.

Wird das Destillat von buttersaurem Kalk zuerst mit saurem schwefligsauren Alkali behandelt, und das zurückbleibende Oel für sich destillirt, so lässt sich aus dem weniger flüchtigen Antheil durch wiederholte fractionirte Destillation neben Butyron, das bei 144° C. siedet, ein bei 180° C. siedendes Methyl-Butyron und ein bei 222° C. siedendes Butyl-Butyron abscheiden (Limpricht).

Wird der flüchtigere Theil des öligen Destillats wiederholt fractionirt rectificirt, so destillirt bei 95°C. Butyrol, bei 111°C. Methylbutyrol, bei 128° C. Aethyl-butyrol und bei nahe 145° C. Butyron (Friedel).

Buttersaurer Kalk-Baryt. Werden die wässerigen Lösungen von 2 Thln. buttersaurem Kalk und 3 Thln. buttersaurem Baryt gemengt, so krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdampfen ein Salz in Octaëdern, das sich in etwa 4 Thln. Wasser von 18°C. löst. Dasselbe ist nicht näher untersucht, und daher nicht gewiss, ob es gleiche Aequivalente Kalk und Baryt enthält.

Buttersaures Kupferoxyd $CuO \cdot C_8 H_7 O_3 + 2 HO$: (Pelouze und Gélis); $CuO . C_8 H_7 O_3 + HO$ (Lies). — Das Kupfersalz fällt nieder, wenn eine nicht zu verdünnte schwefelsaure Kupferoxydlösung mit buttersaurem Kali oder Natron gefällt wird; aus essigsaurem Kupferoxyd erhält man dieses Salz auch bei Zusatz von freier Buttersäure sogleich als festen Niederschlag (während Valeriansäure, zu essigsaurem Kupferoxyd gesetzt, zuerst nur eine grüne ölige, obenauf schwimmende Schichte bildet, die erst beim Umschütteln einen festen Niederschlag giebt (Larocque[1]). Der blaugrüne Niederschlag ist in kochen dem Wasser löslich, noch löslicher in Alkohol; beim Erkalten scheidet er sich in kleinen Krystallen, schiefen rhombischen Säulen, ab. (Nach Lies ist das Salz isomorph mit dem krystallisirten essigsauren Kupferoxyd.) Durch Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt, mit den Wasserdämpfen entweicht Buttersäure, und es bleibt bei wiederholten Destillationen reines Kupferoxyd zurück. Das neutrale Salz verliert bei 100° C. nur 1 Aeq. Wasser, das andere Aequivalent noch nicht bei 100°C.; langsam bis 245° bis 250°C. erhitzt, wird das buttersaure Kupferoxyd vollständig zersetzt, der grösste Theil der Buttersäure destillirt als Hydrat unzersetzt über (60 Proc. des Kupfersalzes), es entwickelt sich etwas Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, und metallisches Kupfer, fein vertheilt und mit Kohle gemengt, bleibt zurück (31 Proc. vom Kupfersalz).

Wird buttersaures Kupferoxyd rasch und stark erhitzt, so bildet sich neben anderen Producten ein nicht näher untersuchter weisser, krystallinischer Körper, dessen für sich farblose Lösung in Alkohol sich beim Kochen dunkelgrün färbt unter Absatz von metallischem Kupfer, und der demnach eine Kupferoxydulverbindung ist (Chancel[2]).

Buttersaures mit arsenigsaurem Kupferoxyd: $CuO . C_8 H_7 O_3 + 2 (CuO . AsO_3)$ (Springmann). Wenn frisch gefälltes Kupferoxyd bis zur Sättigung in Buttersäure gelöst und dann eine siedend gesättigte Lösung von arseniger Säure in Wasser zugesetzt wird, so bildet sich zuerst ein amorpher gelbgrüner Niederschlag, der später

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XII, p. 67. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 44.

krystallinisch wird und die schöne Farbe von Schweinfurter Grün zeigt (Wöhler[1]).

Buttersaure Magnesia: $MgO.C_8H_7O_3 + 5HO$. Die buttersaure Magnesia krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weissen, fettartig glänzenden Blättchen, der Borsäure ähnlich. Die Krystalle, auf Wasser gebracht, rotiren und lösen sich leicht auf. Sie verlieren beim Erhitzen das Krystallwasser.

Buttersaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_8H_7O_3$. Es entsteht sogleich beim Mengen von 2 Thln. Buttersäure mit 2 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure; man erwärmt das Gemenge etwa bis auf 50°C. und reinigt die leichtere Schicht, wie es beim buttersauren Aethyloxyd angegeben ist. Das buttersaure Methyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von 0,92 specif. Gewicht (nach Kopp), 1,029 (Pierre), riecht holzgeistartig, dabei zugleich etwas obstartig, nicht so angenehm wie die Aethylverbindung. Von 0° bis 90°C. erwärmt, dehnen sich 100 Vol. des Aethers auf 129,44 Vol. aus; der Ausdehnungscoëfficient ist (nach Kopp) zwischen 7° und 94°C.

$= 0{,}00119565\,t + 0{,}0000018103\,t^2 + 0{,}0000000098292\,t^3$, zwischen 0° und 99°,8C. fand ihn Pierre $0{,}0012399\,t + 0{,}000000626025\,t^2 + 0{,}000000013066\,t^3$. Seine specifische Wärme ist 0,487 zwischen 45° und 21°C. (Kopp), nach Favre und Silberman 0,491. Es siedet bei 102°C. (Pelouze und Gélis, Pierre), bei 96°C. (Kopp). Das Gas hat ein specifisches Gewicht von 3,5. Die latente Wärme des Dampfes ist nach Person 87; nach Favre und Silbermann 87,33. Der Butter-Methyläther löst sich nur wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist oder Holzgeist.

Buttersaures Natron, $NaO.C_8H_7O_3$, verhält sich ganz wie das Kalisalz, nur ist es nicht so zerfliesslich.

Buttersaures Quecksilberoxydul. Buttersaures Kali oder Natron fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul weisse glänzende, dem essigsauren Quecksilberoxydul ähnliche Blättchen von buttersaurem Quecksilberoxydul.

Buttersaures Silberoxyd: $AgO.C_8H_7O_3$. Salpetersaures Silberoxyd wird mit einer nicht zu verdünnten Lösung von buttersaurem Alkali gefällt und der Niederschlag mit ganz kaltem Wasser etwas abgewaschen. Wird eine sehr verdünnte Lösung von buttersaurem Alkali mit Silberlösung versetzt, so entsteht nur eine Trübung; beim Verdampfen der Lösung an der Luft scheidet sich das buttersaure Silberoxyd in dendritenförmigen Krystallen ab. Es ist in Wasser schwer löslich, ähnlich wie essigsaures Silberoxyd.

Buttersaurer Strontian: $SrO.C_8H_7O_3$. Das durch Sättigen der Buttersäure mit Strontian erhaltene Salz krystallisirt erst aus der concentrirten Lösung; es ist dem Barytsalz ähnlich, und löst sich bei 4°C. in 3 Thln. Wasser.

Buttersaures Zinkoxyd: $ZnO.C_8H_7O_3$. Das Salz wird leicht dargestellt durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd in wässeriger Buttersäure. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten, und unter 100° C. schmelzen. Bei 100°C. getrocknet, werden

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXII, p. 498; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 319.

sie wasserfrei, das wasserfreie Salz schmilzt erst bei 140°C. — Das Zinksalz ist in Wasser und Weingeist schwierig löslich; beim Kochen mit Wasser entweicht Buttersäure, indem sich zugleich ein basisches Zinksalz bildet. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entwickeln sich saure Dämpfe und Butyron. *Fe.*

Buttersäuretribromür s. Buttersäure, Verwandlung durch Phosphorperbromid (S. 570).

Butterschwefelsäure, Sulfobuttersäure[1]). Eine gepaarte Sulfosäure des Radicals der Buttersäure ist von Hoffmann und Buckton (1856) dargestellt; ihre Zusammensetzung giebt die Formel $C_8 H_8 S_2 O_{10} = 2 HO . C_8 H_6 O_2 . S_2 O_6 = 2 HO . C_8 H_6 S_2 O_8$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_6 S_2 O_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$; sie entsteht neben Bisulfopropiolsäure bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Butyramid; das Barytsalz ist leicht löslich, und schwierig krystallisirbar; eine weitere Untersuchung fehlt. *Fe.*

Butterschwefelsäure, Thiobuttersäure, das Product der Einwirkung von Phosphorpersulfid auf Buttersäure (s. d. Art. Bd. S. 576).

Butyl, Butylium, Valyl von Kolbe, Tetryl von Gerhardt. Das Radical des Butylalkohols, der Paarling in der Valeriansäure oder ihm isomer. Formel: $C_{16} H_{18}$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\right\}$.

Das Butyl ist von Kolbe[2]) (1849) zuerst durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali, später von Wurtz[3]) aus dem Jodbutyl dargestellt; Williams[4]) fand es unter den flüchtigen Producten des Theers und der Boghead-Cannelkohle. In der neuesten Zeit hat man Butyl neben anderen Alkoholradicalen im Sehnder Erdöl gefunden (Eisenstuck[5]).

Wird eine concentrirte Lösung von reinem valeriansauren Kali der Einwirkung eines galvanischen Stromes unterworfen, so scheidet sich am positiven Pole ein farbloses, ätherisches Oel ab, kocht man dieses mit weingeistiger Kalilösung unter Zusatz von so viel Alkohol, dass die Flüssigkeit klar ist und kocht dann längere Zeit, wobei aber die entweichenden Dämpfe durch Abkühlung verdichtet werden und zurückfliessen, so sammelt sich auf dem Boden des Gefässes eine syrupartige Lösung von valeriansaurem Kali, wird nun die erkaltete Flüssigkeit mit überschüssigem Wasser zersetzt, so scheidet sich das Butyl auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein leichtes Oel ab. Durch Waschen des Oels mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und mehrmaliges fractionnirtes Destilliren, wobei das bei 108°C. Uebergehende für sich aufgesammelt wird, erhält man reines Valyl, etwa die Hälfte des Volumens vom ursprünglichen rohen Oel (Kolbe).

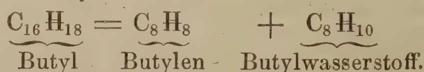
Aus dem Jodbutyl wird das Radical durch Einwirkung von Kalium

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. IX, p. 241; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 516. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 261. — [3]) Literatur s. bei Butylalkohol; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 275; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 365. — [4]) Philosoph. Magaz. [4.] T. XIII, p. 134; T. XIV, p. 223; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 126; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 418. — [5]) Dissertation. Göttingen 1859; und demnächst erscheinende Abhandlung in Annal. d. Chem. u. Pharm.

dargestellt, oder besser von Natrium, da dieses nicht so heftig einwirkt und daher weniger secundäre Zersetzungsproducte auftreten. Zur Abscheidung von Butyl bringt man 100 Thle. Jodbutyl und 13 bis 14 Thle. Natrium in einem Kolben, der mit einem durch Eiswasser abgekühlten, aufwärts gerichteten Kühlapparat in Verbindung steht, damit die entweichenden Dämpfe nach der Verdichtung in den Kolben zurückfliessen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung, das Natrium bläht sich auf und überzieht sich mit einer blauen Schicht. Sobald die Reaction nachlässt, wird zuletzt bis zum Sieden erhitzt, bis das Metall sich in weisses Jodnatrium verwandelt hat, das mit einer farblosen Flüssigkeit imprägnirt ist. Man destillirt nun die Flüssigkeit durch Erhitzen des Kolbens im Oelbad bis zu 150° C., rectificirt einige Male über Natrium, bis es in der siedenden Flüssigkeit vollkommen glänzend bleibt, und fängt dann die zwischen 105° bis 109° C. destillirende Flüssigkeit für sich auf (Wurtz).

Wird Butyljodür mit Kalium im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbad erhitzt, so bildet sich neben Butyl, wohl durch Zersetzung desselben, Butylen und Butylwasserstoff:



$$\underbrace{C_{16}H_{18}}_{\text{Butyl}} = \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} + \underbrace{C_8H_{10}}_{\text{Butylwasserstoff.}}$$

Das Butyl ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von schwachem, aher angenehmen Geruch und fadem, hintennach brennendem Geschmack, ihr specifisches Gewicht ist 0,694 bei 18° C. (Kolbe), 0,7001 bei und 0,7135 bei 0° (Kopp), 0,705 bei 0° (Wurtz); der Ausdehnungscoëfficient (zwischen 11° und 88° C.) ist nach Kopp:

$$0{,}0012125\,t + 0{,}0000027933\,t^2 + 0{,}000000016297\,t^3.$$

Es ist unlöslich in Wasser, mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether; es siedet bei 119° C. (Williams) 108° C. (Kolbe), 108°,5 (Wurtz), bei 745 Mm. Druck bei 106° C. (Kopp), und destillirt vollständig ohne Zersetzung; das specifische Gewicht des Dampfes ist zu 4,07 und 3,88 (Williams) gefunden, berechnet 3,94. Das Butyl ist leicht entzündlich und brennt mit hell leuchtender Flamme.

Chlor wirkt nicht im Dunkeln, aber selbst im zerstreuten Tageslicht leicht zersetzend auf Butyl ein, indem sich sogleich Salzsäure entwickelt, während sich bei anhaltender Einwirkung von Chlor zugleich eine zähe fast feste Masse bildet; wahrscheinlich entstehen hierbei aus dem Butyl Chlor haltende Substitutionsproducte.

Brom wirkt ähnlich wie Chlor, aber schwächer. Jod löst sich in grosser Menge in Butyl, ohne dass eine Zersetzung stattfindet. Wird Jod mit Butyldampf über Platinschwamm, der auf etwa 300° C. erhitzt ist, geleitet, so bildet sich reichlich Jodwasserstoff und eine jodhaltend organische Verbindung, vielleicht ein Jodbutyl.

Chlorwasserstoff wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen auf Butyl ein; Phosphorperchlorid erst nach längerem Kochen, wobei sich Butylchlorür neben Salzsäure und Phosphorchlorid bildet. Oxydirende Körper, Salpetersäure oder Chromsäure, zeigen nur sehr geringe Einwirkung; nur ein Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt es beim Sieden, und es bildet sich eine flüchtige, gelbe Säure, deren Barytsalz in Alko-

hol löslich ist, und deren Silbersalz krystallisirt; es ist wahrscheinlich, dass diese nicht näher untersuchte Säure Nitrobuttersäure ist (Kolbe).

Das Butyl bildet mit anderen Radicalen gepaarte Radicale (Wurtz[1]), Butyl-Aethyl; Formel $= C_{12}H_{14}$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\}$, wird dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von 40 Grm. Butyljodür und 34 Grm. Aethyljodür mit 11 Grm. Natrium in gleicher Weise, wie es oben hinsichtlich der Darstellung von Butyl beschrieben ist. Die Reaction findet anfangs schon in der Kälte statt, später ist mehrtägiges Sieden zur Vollendung derselben nöthig. Die Masse wird dann destillirt, das unter 100° C. Uebergehende mit Natrium in einem zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbad erhitzt, und dann destillirt, wobei das zwischen 60° und 65° C. Destillirende für sich aufgesammelt wird. Nach wiederholter Rectification wird reines Butyl-Aethyl erhalten, als ein leicht bewegliches Liquidum von 0,70 specif. Gewicht bei 0°; es siedet bei 62° C., seine Dampfdichte ist gefunden = 3,05 (berechnet 2,97).

Butyl-Amyl: $C_{18}H_{20}$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 160 Grm. einer Mischung von Jodamyl und Jodbutyl mit 20 Grm. Natrium in der oben beschriebenen Weise behandelt. Nach der Zersetzung destillirt man den grössten Theil der Flüssigkeit zwischen 130° und 140° C. über; durch wiederholte fractionirte Destillation wird das reine Butyl-Amyl als eine farblose Flüssigkeit erhalten von 0,724 specif. Gewicht bei 0°, sie siedet bei 132° C.; ihre Dampfdichte ist 4,46 (berechnet 4,42).

Butyl-Caproyl: $C_{20}H_{22}$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$. Dieses gepaarte Radical ist von Wurtz durch Elektrolyse eines Gemenges von önanthylsaurem und valeriansaurem Kali dargestellt. 100 Grm. Oenanthylsäure und 120 Grm. Valeriansäure werden mit reinem kohlensauren Kali gesättigt und die concentrirte Lösung der Einwirkung des galvanischen Stroms unterworfen; hierbei scheidet sich auf der alkalischen Flüssigkeit ein durchdringend riechendes Oel ab, ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe. Wird es nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt, so geht bei 100° bis 140° C. eine Flüssigkeit über, die namentlich Butyl enthält; das Destillat, welches zwischen 140° und 180° C. erhalten wird, enthält das Butyl-Caproyl, welches bei der fractionirten Destillation zwischen 155° und 160° C. überdestillirt. Es ist nicht ganz rein erhalten, und seine Eigenschaften nicht weiter angegeben; das specifische Gewicht des Dampfes ist 4,917 gefunden (4,907 berechnet).

Butyl-Oenanthol, (Butyl-Butyron), $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_{14}H_{13}O_2 \end{matrix}\right\}$, hat Limpricht unter den Zersetzungsproducten des buttersauren Kalks nachgewiesen (s. d. S. 575, und unter Butyron). *Fe.*

Butylactinsäure; Butylmilchsäure; Oxybuttersäure. Eine organische stickstofffreie Säure (1858) von Wurtz[2]) entdeckt. Formel: $C_8H_8O_6$, als einbasisch ist sie daher $= HO . C_8H_7O_5$

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XLIV, p. 275; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 364. — [2]) Compt. rend. T. XLVI, p. 537; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 197; Chem. Centralbl. 1858, S. 537.

oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$; nach Wurtz ist sie zweibasisch daher $2HO.C_8H_6O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; die Säure steht zur Buttersäure ($C_8H_8O_4$) in demselben Verhältniss wie die Milchsäure oder Oxypropionsäure ($C_6H_6O_6$) zur Propionsäure ($C_6H_6O_4$), und lässt sich daher als Oxybuttersäure, $HO.C_8H_6(HO_2)O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_6(HO_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, betrachten.

Die Butylmilchsäure ist bis jetzt nur aus dem Amylglycol ($C_{10}H_{12}O_4$) durch Oxydation erhalten; es ist nicht zu bezweifeln, dass sie auch durch Oxydation von Butylglycol so wie auf andere Weise sich bilde. Zur Darstellung der Oxybuttersäure werden 14 Thle. Amylglycol mit 30 Thln. Salpetersäurehydrat und 42 Thln. Wasser gelinde erwärmt; nach Beendigung der lebhaften Einwirkung wird die Flüssigkeit im Vacuum über Aetzkalk verdunstet, wobei ein farbloser Syrup zurückbleibt. Es ist nicht angegeben, ob dies die reine Säure sei; sie giebt mit Basen versetzt die entsprechenden Salze.

Butylactinsaurer Baryt, $BaO.C_8H_7O_5$, krystallisirt nicht, er löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, ziemlich leicht in verdünntem, aber nicht in absolutem Alkohol; er wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt.

Butylactinsaurer Kalk, $CaO.C_8H_7O_5$ (bei 120°C. getrocknet), scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in warzenförmigen Krystallen ab, die sich leicht in Wasser lösen, auch in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

Butylactinsaures Zinkoxyd: $ZnO.C_8H_7O_5 + 2$ aq. Das Salz krystallisirt in glänzenden Blättchen, die sich nur in 160 Thln. Wasser von 15°C. lösen, in absolutem Alkohol aber unlöslich sind; die Krystalle verändern sich nicht an der Luft, verlieren aber bei 100°C. = 11,7 Proc. (oder 2 Aeq.) Wasser. *Fe.*

Butylactyl nennt Wurtz das Radical der nach ihm zweibasischen Butylactinsäure, welches daher $C_8H_6O_2$ ist.

Butyläther, syn. **Butyloxyd** (s. d. Art. S. 591).

Butylätherschwefelsäure, syn. **Butyloxydschwefelsäure** (s. d. Art. S. 592).

Butyl-Aethyl, **Butyl-Amyl** u. s. w., s. unter **Butyl** S. 579.

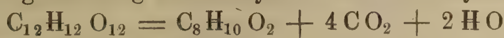
Butylalkohol, Butyloxydhydrat, Tetrylalkohol, Tetrylhydrat, ein dem Aethylalkohol homologer Alkohol (1852) von Wurtz[1]) zuerst dargestellt und näher untersucht. Formel ist $C_8H_{10}O_2$; man kann ihn als ein Oxydhydrat ansehen, $HO.C_8H_9O$, oder als eine nach dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzte Verbindung = $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Butylalkohol findet sich zuweilen und in veränderlicher Menge in

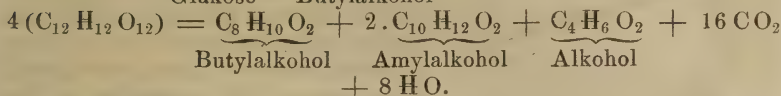
---

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 310; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLII, p. 129; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 107; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 282; Pharm. Centralbl. 1854, S. 727.

dem Fuselöl, welches bei der Rectification von Branntwein aus Rüben oder Rübenmelasse erhalten wird. Er bildet sich hier zweifelsohne bei der Gährung des Zuckers, aber unter nicht genau bekannten Umständen; ob hierzu die Gegenwart eines besonderen Ferments, oder ob dessen relative Menge oder ob irgend ein anderer eigenthümlicher Umstand seine Bildung bedingt, ist nicht ermittelt. Seine Entstehung aus den Elementen des Traubenzuckers lässt sich nach der Zusammensetzung leicht ableiten, mag man nun annehmen, dass sich nur Butylalkohol, oder dass sich gleichzeitig auch Amylalkohol und Aethylalkohol bilde:



$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glukose}} = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + 4\,CO_2 + 2\,HO$$



$$4\,(C_{12}H_{12}O_{12}) = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + 2\,.\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 16\,CO_2 + 8\,HO.$$

Der Butylalkohol ist hauptsächlich in dem flüchtigeren Theil des Fuselöls enthalten (Wurtz); aber auch der bei 140° bis 200° C. übergehende Theil giebt bei der Behandlung mit concentrirtem kaustischen Kali in fractionirter Destillation wieder ein Gemenge von Aethyl-, Butyl-, und Amylalkohol (Perrot[1]).

Zur Trennung des Butylalkohols, welcher immer nur in geringerer Menge dem Amylalkohol beigemengt ist, wird das rohe Fuselöl einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei namentlich die 3 Portionen aufgesammelt, aber gesondert aufgefangen werden, welche bei 80° bis 105° C., von 105° bis 115° C. und von 115° bis 125° C. übergehen. Die erste Portion wird, zur Abscheidung von Weingeist, mit Wasser gewaschen, nochmals destillirt, um den unter 105° C. siedenden Theil zu trennen; der Rückstand wird der zweiten Portion zugefügt. Ebenso wird die dritte Portion für sich destillirt, um das unter 115° C. Uebergehende auch noch der zweiten Portion zuzufügen. Alles auf diese Weise erhaltene zwischen 105° und 115° C. destillirte Oel wird nun zur Zersetzung von etwa beigemengten Aetherarten in einem Ballon 48 Stunden lang mit concentrirter wässeriger Kalilauge gekocht, wobei der Ballon mit einem Kühlapparat so verbunden ist, dass alle sich verdichtenden Dämpfe zurückfliessen. Man destillirt nach beendigtem Kochen das Oel von der Lauge ab, trennt es von dem Wasser, und rectificirt es, um es zu trocknen, über der Hälfte seines Gewichtes Aetzkalk mit der Vorsicht, dass hierbei die zwischen 108° und 110° C. übergehende Flüssigkeit für sich aufgefangen wird. Es ist zweckmässig zu dieser Rectification einen Kolben oder Ballon anzuwenden, in dessen Kork zum Ableiten der Dämpfe eine Glasröhre, wie Fig. 18 (a. f. S.), sich befindet, an deren senkrecht stehendem Schenkel unten 2 Kugeln, *b*, *c*, angebracht sind, an deren Wänden die weniger flüchtigen Dämpfe sich abkühlen und condensirt in das Destillationsgefäss zurückfliessen, während die flüchtigeren Dämpfe durch das seitliche Rohr *d* in den Kühlapparat gehen. In dem obersten Theil des senkrecht stehenden Rohrs ist ein Thermometer *a* befindlich, welches den Siedpunkt der in den Kühlapparat tretenden Dämpfe angiebt.

Das hier erhaltene Destillat muss wiederholt rectificirt werden;

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLV, p. 309; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 64.

wenn es hierbei constant zwischen 108⁰ und 110⁰ C. destillirt, so kann man das Destillat als reinen oder nahezu reinen Butylalkohol ansehen.

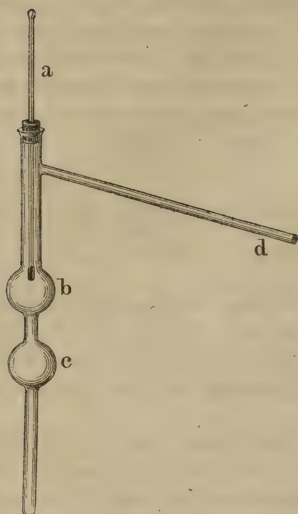


Fig. 18.

Um den Butylalkohol von den immer in geringer Quantität beigemengten fremden Körpern, Amyl- und Aethylalkohol, zu trennen, verwandelt man das Ganze in Jodür (s. Butyljodür S. 590), und fractionirt diese Producte durch Destillation; hier gelingt die Trennung vollständiger, als bei dem Alkohol, da das Jodäthyl bei 73⁰ C., das Jodbutyl bei 121⁰ C. und das Jodamyl bei 146⁰ C. siedet. Das reine Jodbutyl wird dann mit essigsaurem Silber behandelt, und dadurch in essigsaures Salz verwandelt (s. Butyloxydverbindungen), und dieses wird mit concentrirter Kalilauge längere Zeit in einem Ballon gekocht, welcher mit einem aufwärts gerichteten Kühlapparat versehen ist, damit die sich verdichtenden Dämpfe wieder zurückfliessen. Nach vollendeter Zersetzung wird der Butylalkohol abdestillirt und, wie angegeben, über Aetzkalk getrocknet und rectificirt.

Der reine Butylalkohol ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, dünnflüssiger als Amylalkohol, riecht ähnlich wie dieser, aber weinartiger, weniger durchdringend; sein specifisches Gewicht = 0,8036 bei 18⁰ C.; er lenkt den polarisirten Lichtstrahl nicht ab. Er löst sich bei 18⁰ C. in 10,5 Thln. Wasser, auf Zusatz von Kochsalz, Chlorcalcium oder anderen leicht löslichen Salzen scheidet er sich wieder ab; er mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss. Der Butylalkohol siedet bei 109⁰ C.; seine Dampfdichte ist zu 2,59 gefunden (berechnet 2,57). Er ist leicht brennbar, entzündet sich bei Annäherung eines brennenden Körpers und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallinische Verbindung.

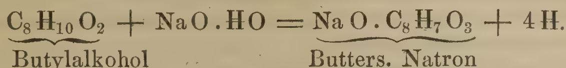
Der Butylalkohol verhält sich durchaus analog den anderen Alkoholarten. Brom und Jod zersetzen ihn leicht bei Gegenwart von Phosphor unter Bildung von Bromür oder Jodür. Chlorwasserstoff verwandelt ihn in Chlorür.

Schwefelsäure wirkt beim Mischen heftig und unter Wärmeentwickelung darauf ein, die Masse färbt sich, es entwickelt sich, wenn nicht abgekühlt wird, etwas schweflige Säure, und beim Stehen scheidet sich eine farblose Oelschicht ab, welche hauptsächlich aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, die mit dem Butylen, C_8H_8, isomer sind, besteht. Wird der Alkohol rasch mit überschüssiger Schwefelsäure gemengt, so entweicht etwas Kohlensäure und schweflige Säure, beim gelinden Erwärmen entwickelt sich dann Butylen (s. S. 587) gemengt mit den Dämpfen eines höheren Kohlenwasserstoffs.

Kalium zersetzt den Butylalkohol unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Butyloxyd-Kali = $KO.C_8H_9O$ oder

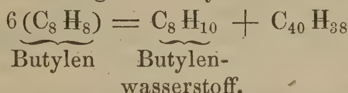
$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Die Reaction ist anfangs sehr heftig, verlangsamt sich aber, sobald die neue Verbindung aus dem überschüssigen Alkohol krystallinisch sich abzuscheiden anfängt.

Lässt man den Butylalkohol tropfenweise auf Natron-Kalk fliessen, der bis 250°C. erhitzt ist, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff buttersaures Salz:



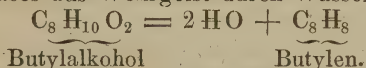
$$\underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + NaO.HO = \underbrace{NaO.C_8H_7O_3}_{\text{Butters. Natron}} + 4H.$$

Zinkchlorid löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Butylalkohol zu einer syrupdicken Flüssigkeit; wird der Alkohol mit überschüssigem Chlorzink in einem Ballon erwärmt, so findet eine Zersetzung unter reichlicher Gasentwickelung statt; leitet man die Gase, nachdem sie vorher, um die leichter zu verdichtenden Körper abzuscheiden, auf 0° abgekühlt sind, durch eine in einer Kältemischung stehende Röhre, so sammelt sich hier eine farblose Flüssigkeit, welche beim Herausnehmen aus der Kältemischung sogleich vergast, wobei ihre Temperatur auf + 8° C. steigt; das sich entwickelnde Gas besteht aus nahezu gleichen Volumen Butylen und Butylwasserstoff (C_8H_{10}). Ausserdem haben sich flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, welche sich über der Chlorzinklösung als farblose Flüssigkeit sammeln; es sind Kohlenwasserstoffe theils von der Formel C_nH_n, theils C_nH_{n-2}; beim Erhitzen fangen sie über 100°C. an zu sieden; das Thermometer steigt dabei allmählig, ohne bei einem Punkte stationär zu bleiben, zuletzt über 300°C. Das zwischen 240° und 280°C. übergehende Oel enthält 86,3 Thle. Kohlenstoff und 13,9 Thle. Wasserstoff, wonach sich die Formel $C_{24}H_{22}$, besser $C_{40}H_{38}$, berechnet. Man kann danach annehmen, dass die Bildung des Kohlenwasserstoffs, C_nH_{n-2}, aus dem Butylen (C_8H_8) mit Entstehung von Butylwasserstoff zusammenhänge:



$$6\underbrace{(C_8H_8)}_{\text{Butylen}} = \underbrace{C_8H_{10}}_{\text{Butylenwasserstoff.}} + C_{40}H_{38}$$

Die Bildung von Butylen aus Butylalkohol erfolgt hier analog der des ölbildenden Gases aus Weingeist durch Wasserentziehung:



$$\underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} = 2HO + \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen.}}$$

Phosphorperchlorid wie Phosphoroxychlorid zersetzen den Butylalkohol unter Bildung von Salzsäure und Butylchlorür (s. d. A. S. 585).

Fe.

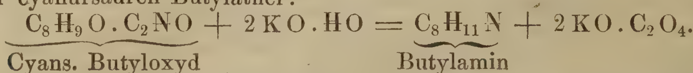
Butylamin, Butylamid, Butyliak, Tetrylamin. Organische Base; Formel $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Diese zu den primären Amiden gehörende Base ist (1854) zuerst von Wurtz[1]) künstlich dargestellt; sie hat die gleiche Zusammensetzung wie das von Anderson aus dem Knochenöl abgeschiedene Petinin[2]); Gerhardt hält beide für identisch, was aber bis jetzt durch den Versuch nicht erwiesen ist, jedenfalls sind sie isomer. Die gleiche Zusammensetzung $C_8H_{11}N$, hat

[1]) Lit. s. bei Butylalkohol. — [2]) 1. Aufl. Bd. VI, S. 147.

auch noch das Biäthylamin, $\left.\begin{matrix} 2\,C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, und hätte auch ein Methylpropylamin, $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$, und ein Aethylbimethylamin, $\left.\begin{matrix} 2\,C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$.

Aus der Zusammensetzung allein folgt hier also durchaus nicht die Identität von Petinin mit Butylamin.

Das Butylamin entsteht bei Einwirkung von Kali auf cyansauren oder cyanursauren Butyläther:



$$\underbrace{C_8H_9O \, . \, C_2NO}_{\text{Cyans. Butyloxyd}} + 2\,KO \, . \, HO = \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Butylamin}} + 2\,KO \, . \, C_2O_4.$$

Butylamin bildet sich auch beim Kochen von Thierwolle mit mässig concentrirter Kalilauge (Williams[1]), und wahrscheinlich bei verschiedenartigen Zerlegungen stickstoffhaltender Körper.

Wird ein Gemenge von 2 Thln. butylätherschwefelsaurem Kali mit 1 Thl. frischem Cyankalium destillirt, so enthält das teigige Destillat ein Gemenge von cyansaurem und cyanursaurem Butyloxyd; dieses wird in Alkohol gelöst, und nach Zusatz von einigen Stückchen Aetzkali in einem passenden Apparat so lange gekocht, als sich noch alkalische Dämpfe entwickeln, welche in verdünnter Salzsäure aufgefangen werden. Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Butylamins wird abgedampft, das Salz geschmolzen und nach dem Erkalten mit dem gleichen Gewicht Aetzkalk vermischt; das Gemenge wird in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, das nur zu $^4/_5$ davon erfüllt wird, gebracht, und das letzte $^1/_5$ des Rohrs mit Stücken von wasserfreiem kaustischen Baryt gefüllt; man erhitzt nun das Glasrohr in einem Verbrennungsofen gelinde, von hinten anfangend, und leitet die Dämpfe durch ein Gasleitungsrohr in eine mit Eis abgekühlte Vorlage; die Stücke von kaustischem Baryt dienen zum vollständigen Entwässern der Base, und man erhält daher in der Vorlage reines wasserfreies Butylamin. Diese Base riecht stark ammoniakalisch und etwas aromatisch; in Wasser, Alkohol und Aether löst sie sich in allen Verhältnissen; die concentrirte wässerige Lösung ist etwas zähflüssig, sie hat den Geruch der reinen Base, und ist stark ätzend; die reine Base siedet bei 69° bis 70° C., die Dämpfe sind entzündlich und brennen mit leuchtender, etwas bleicher Flamme.

Das Butylamin bildet mit Chlorwasserstoffgas dicke, weisse Nebel; es fällt die meisten Metalllösungen in derselben Weise wie Ammoniak; die Niederschläge von Thonerde-, Zinkoxyd-, Kadmiumoxyd und Kupferoxydhydrat lösen sich in einem Ueberschuss von Butylamin; die Nickeloxydul-, Kobaltoxydul-[2]) und Chromoxydsalze werden auch durch Butylamin gefällt, aber nicht durch einen Ueberschuss gelöst. In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt es einen fahlgelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. Auch gallertartige Kieselsäure löst sich in merkbarer Menge in Butylamin.

Die Base verbindet sich mit den Säuren zu Salzen, von diesen sind nur wenige untersucht.

---

[1]) Chem. Gaz. 1858, p. 309; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 127.

[2]) In der Originalabhandlung, so wie in den Artikeln der citirten Journale steht hier Kadmiumoxyd; da dies aber vorhin neben Zinkoxyd unter den löslichen aufgeführt ist, so sollte es hier wahrscheinlich Kobaltoxydul heissen; es wäre aber auch möglich, dass zuerst statt Kadmiumoxyd Kobaltoxydul stehen soll.

Chlorwasserstoffsaures Butylamin, $C_8H_{11}N.HCl$, krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln, es schmilzt über 100° C.; es giebt an der Luft erhitzt dicke weisse Nebel und ist ohne Rückstand flüchtig.

Chlorwasserstoff-Butylamin-Goldchlorid: $2.(C_8H_{11}N.HCl) + AuCl_3$. Gelöstes salzsaures Butylamin wird auf Zusatz von Goldchlorid nicht getrübt; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Doppelsalz in schönen reingelben, rectangulären Tafeln, welche in Wasser und in Alkohol löslich sind; sie schmelzen über 100° C. zu einer orangegelben Flüssigkeit.

Chlorwasserstoff-Butylamin-Platinchlorid: $C_8H_{11}N.HCl + PtCl_2$. Die Lösungen beider Salze geben beim Mischen keine Niederschläge; beim Abdampfen der gemischten Lösung krystallisirt das Doppelsalz in orangegelben Blättchen, welche in Wasser wie in Alkohol löslich sind. *Fe.*

Butylarseniür, Tetrylarsenium, ein Zersetzungsproduct, analog dem Methylkakodyl, entstehend bei der Destillation von valeriansaurem Kali mit arseniger Säure (s. Art. Butylkakodyl Bd. II, Abth. 1, S. 288).

Butylbromür, Brombutyl, Tetryl- oder Valylbromür (von Wurtz 1854 [1]) entdeckt. Formel: C_8H_9Br oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Br\end{matrix}\right\}$. Es bildet sich bei Einwirkung von Bromwasserstoff im Entstehungsmoment auf Butylalkohol. Zur Darstellung des Bromürs wird dem Butylalkohol wenig Brom zugesetzt, und dann in die gut abgekühlte Flüssigkeit ein kleines Stückchen Phosphor gebracht; nach der beim Schütteln eingetretenen Entfärbung wird wieder etwas Brom zugesetzt, und dann wieder Phosphor, und so abwechselnd fortgefahren, bis eine dem Butylalkohol mindestens gleiche Menge Brom verbraucht ist, und sich reichlich Bromwasserstoff entwickelt. Es wird jetzt bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur destillirt, wobei man die sich verflüchtigenden Dämpfe, Bromwasserstoff und Brombutyl, in Wasser leitet, ersterer löst sich auf, Brombutyl scheidet sich am Boden des Gefässes ab, es wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt.

Das Brombutyl ist eine farblose Flüssigkeit, riecht ähnlich wie Chlorbutyl, sein specif. Gewicht = 1,274 bei 16° C; es siedet, wenn es rein ist, bei 89° C.; der Dampf hat ein specif. Gewicht von 1,720° C. (berechnet 1,749° C.).

Kalium zersetzt das Brombutyl in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch und unter starker Gasentwickelung, wahrscheinlich von Butylen und Butylwasserstoff.

Ammoniak wirkt in der Kälte langsam ein; mehrere Wochen mit Brombutyl in Berührung scheint sich Butylamin zu bilden. *Fe.*

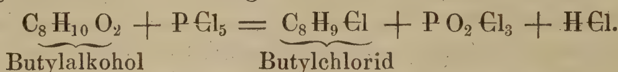
Butyl-Butyron s. unter Butyron.

Butylchlorür, Chlorbutyl, Tetrylchlorür, Valylchlorür. Formel: C_8H_9Cl oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Cl\end{matrix}\right\}$. Das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid oder von Chlorwasserstoff auf Butylalkohol, von Wurtz [2]) dargestellt.

---

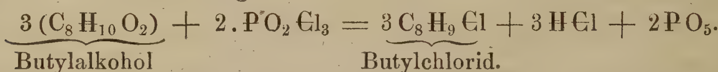
[1]) Literatur s. bei Butylalkohol. — [2]) Literatur s. bei Butylalkohol.

Zur Darstellung des Chlorürs wird Butylalkohol mit Phosphorperchlorid gemischt; man wendet dazu einen Kolben mit langem Halse an und setzt den Alkohol in kleinen Portionen dem Phosphorchlorid zu; es findet zuerst eine heftige Einwirkung und Erhitzung statt, weshalb man das Entweichen der flüchtigen Producte durch Abkühlen des Halses verhindern muss. Nachdem die Reaction nachgelassen hat, bleibt das Gemenge 24 Stunden stehen, worauf man die Masse destillirt; die unter 100° C. destillirende Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei das bei 70° C. Uebergehende für sich aufgesammelt wird. Die Reaction ist bei der Bildung des Chlorürs folgende: zuerst bildet sich neben Butylchlorid und Salzsäure Phosphoroxychlorid, welches dann seiner Seits auf eine neue Portion Butylalkohol zersetzend einwirkt; die Zersetzung findet daher nach folgendem Schema statt:



$$\underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + PCl_5 = \underbrace{C_8H_9Cl}_{\text{Butylchlorid}} + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Bei weiterer Einwirkung:



$$\underbrace{3\,(C_8H_{10}O_2)}_{\text{Butylalkohol}} + 2\,.\,PO_2Cl_3 = 3\,\underbrace{C_8H_9Cl}_{\text{Butylchlorid.}} + 3\,HCl + 2\,PO_5.$$

Da das Phosphoroxychlorid nicht so heftig auf Butylalkohol einwirkt, so kann man auch gleich von Anfang an dieses anwenden, man lässt es 24 Stunden damit in Berührung und destillirt dann.

Wird Butylalkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich nach dem Oeffnen auf Zusatz von Wasser Butylchlorür ab, welches durch Waschen und Rectificiren gereinigt wird.

Das Butylchlorür ist eine ätherartig, aber zugleich nach Chlor riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet bei 70° C. Durch Kalium wird sie unter Entwickelung von Wärme und Entweichen von Gas zersetzt. *Fe.*

Butylcyanür, die Cyanverbindung des Butyls, $C_8H_9 . Cy = C_{10}H_9N$, ist identisch mit dem Valeronitril, dem Nitril der Valeriansäure, $C_{10}H_9N$. Diese Verbindung ist bis jetzt nicht aus dem Butylalkohol dargestellt, sondern nur aus Valeramid und durch Oxydation aus Leim, Caseïn oder Leucin mit Chromsäure, oder Manganhyperoxyd und Schwefelsäure (s. Valeronitril). *Fe.*

Butylen, Ditetryl, Tetrylen, Butyren, Buten, Valylen; Quadricarbür von Faraday. Ein dem ölbildenden Gase (C_4H_4) polymerer Kohlenwasserstoff $= C_8H_8$. Er ist unzweifelhaft dem ölbildenden Gas homolog, und lässt sich daher, wenn man dieses als die Wasserstoffverbindung des Kohlenwasserstoffs Vinyl (C_4H_3) ansieht, als ein Hydrür des Kohlenwasserstoffs C_8H_7 betrachten; seine rationelle Formel ist dann $C_8H_7 . H$. Es fehlt noch eine nähere Untersuchung, und es sind bis jetzt kaum andere Verbindungen des Radicals C_8H_7 bekannt.

Das Butylen wurde zuerst von Faraday [1]) aus dem durch trockene Destillation von fetten Oelen erhaltenen Leuchtgas durch Compression

---

[1]) Philosoph. Transact. 1825, p. 440; Pogg. Annal. Bd. V, S. 303.

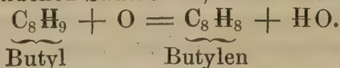
dargestellt; später erhielt es Kolbe[1]) bei der Elektrolyse von valeriansaurem Kali, und nach Wurtz[2]) bildet es sich mehrfach bei Zerlegung von Butylverbindungen, namentlich bei Zersetzung von Butylalkohol durch Schwefelsäure oder Zinkchlorid, durch secundäre Zersetzung bei Zerlegung von Butyljodür mittelst Kalium oder Silberoxyd, indem hier ein Theil des Butyls ($C_{16}H_{18}$) zerfällt in Buten (C_8H_8) und Butylwasserstoff (C_8H_{10}); in geringer Menge bildet es sich bei Zerlegung von Amylalkohol durch Glühhitze (Wurtz[3]).

Faraday erhielt das Buten, als er zur Gasbeleuchtung im Grossen aus fetten Oelen dargestelltes Leuchtgas einem Druck von 30 Atmosphären aussetzte (wobei von 1000 Cubikfuss Gas etwa 4 Liter condensirte flüssige sogenannte Brandöle erhalten wurden, hauptsächlich aus Buten und Benzol bestehend). Da ersteres schon unter 0° siedet, so wird das Gemenge in einem passenden Destillationsapparat, der mit einer auf — 18°C. abgekühlten Vorlage verbunden ist, allmälig auf 38°C. erwärmt, und das Destillat noch einige Mal in gleicher Weise, aber bei immer niedrigerer Temperatur rectificirt.

Butylen bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von essigsaurem Natron oder ölsaurem Kalk mit Natron-Kalk, und von buttersaurem Baryt für sich, so wie beim Erhitzen des Krümelzuckers mit Natron-Kalk; in allen Fällen bilden sich neben Butylen hauptsächlich Propylen, Amylen und andere Kohlenwasserstoffe in vorwaltender Menge; zur Fixirung dieser Gase werden sie durch Brom geleitet, wobei sich die bromirten Kohlenwasserstoffe bilden, aus denen durch fractionirte Destillation das Brombutylen abgeschieden wird (Berthelot[4]).

Aus Valeriansäure bildet sich das Butylen bei der Elektrolyse, wenn man durch eine concentrirte Lösung von reinem valeriansauren Kali einen galvanischen Strom leitet unter Anwendung von Platinelektroden. Hierbei scheidet sich als Gas am + Pol neben Buten Kohlensäure und Butyl ab, während am — Pol nur Wasserstoff auftritt. Bringt man zwischen beide Pole in passender Weise eine poröse Scheidewand, so hat man das Buten nur von Kohlensäure und von Butyl zu trennen. Zu dem Ende leitet man die Gasmischung, wie sie aus dem Zersetzungsapparat entweicht, zuerst durch ein mit Kältemischung umgebenes Gefäss, um das in dem Gase abgedunstete Valyl zu condensiren, leitet die Gase dann durch einen mit Alkohol gefüllten Liebig'schen Kaliapparat, wodurch der Rest von beigemengtem Valyl condensirt wird, und von hier durch mehrere Liebig'sche Apparate mit Kalilauge, um sie von aller Kohlensäure zu befreien. Waren die Pole nicht durch eine Membran oder eine andere Scheidewand getrennt, so enthält das zurückbleibende Gas noch Wasserstoff, der etwa $^2/_3$ des Volumens beträgt.

Das Butylen scheint hier bei der Elektrolyse als secundäres Zersetzungsproduct aufzutreten, wahrscheinlich durch Oxydation mittelst des am + Pol entbundenen Sauerstoffs, indem dieser Butyl oxydirt:



$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + O = \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} + HO.$$

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 269. — [2]) Literatur s. bei Butylalkohol. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. LI, p. 93; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 249. — [4]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1104 u. 1161; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 69; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 200 u. ff.; Chem. Centralbl. 1858, S. 535.

Nach Wurtz erhält man fast reines Butylen aus Butylalkohol, wenn man diesen schnell mit überschüssiger Schwefelsäure mischt, das Gemenge gelinde erwärmt und dann die dabei auftretende schweflige Säure und Kohlensäure entfernt; das Gas enthält Dämpfe eines höheren Kohlenwasserstoffs beigemengt (s. S. 582).

Wird Butylalkohol mit überschüssigem Chlorzink erhitzt (s. S. 583), so entweicht zuerst fast reines Butengas, dem sich später auch Butylwasserstoff (s. u.) beimengt. Wird das Gasgemenge, nachdem es zuerst auf 0⁰ abgekühlt ist, um das dadurch Condensirbare abzuscheiden, in einer Kältemischung abgekühlt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche Buten und Butylwasserstoff etwa zu gleichen Volumina enthält (vergl. bei Butylalkohol S. 580).

Das Buten ist bei — 18⁰ C. ein farbloses dünnflüssiges Oel von ätherartigem, aber eigenthümlichem und durchdringendem Geruch; es siedet schon unter 0⁰; die Tension seines Dampfes beträgt bei + 15⁰ C. schon vier Atmosphären. Das specifische Gewicht des Gases bei 15⁰ C. ist 1,933 (Kolbe), danach sind in 1 Vol. des Gases 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff enthalten (berechnet 1,94); oder wenn man es als eine Wasserstoffverbindung des Kohlenwasserstoffs, $C_8 H_7$, betrachtet, analog dem homologen Vinylwasserstoff und Allylwasserstoff, so enthält 1 Vol. des Gases $^1/_2$ Vol. des Radicals und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff.

Das Buten brennt mit stark leuchtender russender Flamme; es wird nur wenig von Wasser, leicht von Alkohol absorbirt, der davon einen eigenthümlichen Geruch annimmt, darauf beim Vermischen mit Wasser aber aufbraust.

Schwefelsäure absorbirt das Gas vollständig, ohne dass schweflige Säure frei wird; die Säure färbt sich dabei dunkler und nimmt einen wenig angenehmen Geruch an; sie trübt sich bei Zusatz von Wasser. Es bildet sich hierbei eine gepaarte Säure, die nicht weiter untersucht ist; ob sie der Aethionsäure oder der Isäthionsäure analog ist, und ob sie beim Verdünnen mit Wasser Butylalkohol giebt, analog dem ölbildenden Gase (nach Berthelot), ist nicht bekannt.

Auch Olivenöl absorbirt Butengas, und zwar ungefähr $^1/_6$ Vol. Lässt man Butengas in einem passenden Apparat (wie es Bd. I, S. 298 angegeben ist) mit Chlorgas im zerstreuten Licht zusammentreten, so dass Butylengas im Ueberschuss ist, so bildet sich unter starker Wärmeentwickelung ein ölartiges, im Wasser zu Boden sinkendes Substitutionsproduct, das

Butylenchlorür oder Chlorditetryl (Berzelius); es enthält $C_8 H_8 Cl_2$; es muss aber als $C_8 H_7 . Cl + H Cl$, als Chlorwasserstoffverbindung des Chlorürs von $C_8 H_7$ angesehen werden, entsprechend den homologen Producten von Vinyl und von Allyl. Das rohe Oel muss, um es von Salzsäure zu reinigen, zuerst mit sehr verdünnter Kalilauge, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt werden, wobei man das unter 130⁰ C. Uebergehende für sich auffängt; dieses wird mehrere Male fractionirt destillirt, bis man ein Oel mit dem constanten Siedepunkt von 125⁰ C. erhält.

Das Chlorditetryl ist ein farbloses klares Oel von angenehmen süsslichem Geruch, dem des Oels des ölbildenden Gases ähnlich; es schmeckt brennend, sein specifisches Gewicht = 1,112 bei 18⁰ C.; es

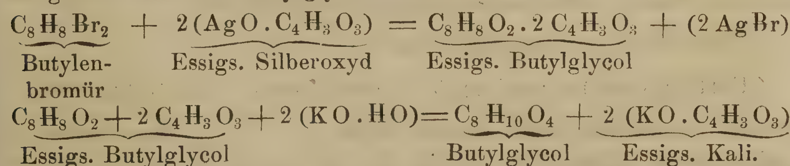
ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether; es siedet bei 123° C., seine Dampfdichte ist = 4,426 (Kolbe) gefunden (4,39 berechnet). Das Oel brennt in der Weingeistflamme mit leuchtender, russender Flamme unter Bildung von salzsauren Dämpfen. Beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird es zersetzt; es schlägt sich Chlorkalium nieder und auf Zusatz von Wasser scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine in ölartigen Tropfen flüchtige Verbindung ab, wahrscheinlich das Chlorür $C_8H_7 . Cl$; dieser Körper unterscheidet sich im Geruche wesentlich vom Chlorbutylen.

Der bei der Rectification des Chlorditetryls zurückbleibende weniger flüchtige, über 130° C. siedende Theil enthält chlorreichere Producte, wahrscheinlich auch Substitutionsproducte, deren gleichzeitige Bildung sich bei Darstellung des Chlorditetryls schwer vermeiden lässt. Man erhält dieselben Körper, wenn Chlorditetryl mit einem Ueberschuss von Chlor den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, es bildet sich dann eine zähe Masse, welche noch wasserstoffhaltige Producte enthält, und in der keine Krystalle von Kohlensesquichlorid sich zeigen (Faraday).

Butylen wird auch von Antimonperchlorid in grosser Menge absorbirt; bei der Destillation wird dann ein chlorhaltendes Oel erhalten, dessen Zusammensetzung = $C_8H_7Cl_3$ ist oder $C_8\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl + HCl$.

Butylenbromür, Tetrylenbromür oder Butylbromür-Bromwasserstoff, $C_8H_8Br_2 = C_8H_7Br + HBr$, bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Butylen; es ist eine ölartige Flüssigkeit, siedet bei 160°, (158° C. Wurtz[1]), durch weingeistiges Ammoniak wird sie zersetzt, es bildet sich Bromammonium und ein Bromür $C_8H_7 . Br$ (Cahours[2]), mit essigsaurem Silber zersetzt sie sich und giebt Bromsilber neben essigsaurem Butylglycol (s. d. Art.). *Fe.*

Butylglycol, Formel: $C_8H_{10}O_4$, nennt Wurtz[3]) den zweiatomigen Alkohol, $C_8H_{10}O_4$, der zum Butylalkohol, $C_8H_{10}O_2$, in derselben Beziehung steht, wie das Glycol $C_4H_6O_4$ zum Weinalkohol $C_4H_6O_2$. Die rationelle Formel des Butylglycols ist $\left.\begin{matrix}C_8H_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Es wird, nach Wurtz, dargestellt durch Einwirkung von essigsaurem Silber auf Butylenbromür, wobei sich zunächst essigsaures Butylglycol bildet, das bei der Behandlung mit kaustischem Kali sich zerlegt in essigsaures Kali und Butylglycol:



$$\underbrace{C_8H_8Br_2}_{\text{Butylen-bromür}} + \underbrace{2(AgO . C_4H_3O_3)}_{\text{Essigs. Silberoxyd}} = \underbrace{C_8H_8O_2 . 2\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Butylglycol}} + (2\,AgBr)$$

$$\underbrace{C_8H_8O_2 + 2\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Butylglycol}} + 2\,(KO . HO) = \underbrace{C_8H_{10}O_4}_{\text{Butylglycol}} + \underbrace{2\,(KO . C_4H_3O_3)}_{\text{Essigs. Kali.}}$$

Zur Darstellung von Butylglycol erhitzt Wurtz ein Gemenge von Butylenbromür (62 Grm.) mit essigsaurem Silberoxyd (100 Grm.)

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LI, p. 93; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 249. — [2]) Compt. rend. T. XXXI, p. 294.; Pharm. Centralbl. 1850, S. 683. — [3]) Compt. rend. T. XLVI, p. 244; Chem. Centralbl. 1858, S. 380; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LV, p. 452.

und etwas krystallisirter Essigsäure im Wasserbad bis alles Silbersalz in Bromsilber verwandelt ist. Die Masse wird dann mit Aether ausgezogen, und die Lösung fractionirt destillirt, wobei das zwischen 140° und 210° C. Uebergehende (etwa 35 Grm.) für sich aufgefangen wird. Dieses Destillat, hauptsächlich essigsaures Butylglycol enthaltend, wird mit überschüssigem Kalihydrat behandelt und rectificirt, es geht zuerst eine wässerige Lösung von Butylglycol über; der Siedepunkt steigt rasch auf 180° C., und dann destillirt reines Butylglycol.

Dieses ist ein farbloses dickflüssiges Liquidum, geruchlos, aber von mildem aromatischen Geschmack, sein specif. Gewicht ist bei 0° C. = 1,048; es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether; es kocht bei 183° bis 184° C., das specifische Gewicht des Dampfes ist zu 3,19 gefunden (berechnet zu 3,12 bei einer Verdichtung des Atoms zu 4 Volumen).

Das Butylgycol wird von Salpetersäure leicht oxydirt; beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Wird der Butylglycol in Wasser gelöst, mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig übergossen, so findet die Mischung und die Einwirkung nur langsam statt; es bildet sich hier Butylmilchsäure, und eine andere Säure, deren Kalksalz in Wasser unlöslich ist; (das Silbersalz der letzteren gab in 100 Thln. 9,2 Kohlenstoff und 1,1 Wasserstoff).

Mit Kalihydrat oder Natronhydrat erhitzt, zersetzt sich das Butylglycol unter Entwickelung von Wasserstoff, aber weniger leicht als gewöhnliches Glycol. Wie es scheint, bildet sich hierbei Oxalsäure. Bernsteinsäure findet sich nicht unter den Oxydationsproducten, weder durch Salpetersäure, noch durch Kalihydrat.

Zweifach-essigsaures Butylglycol, $C_{16}H_{14}O_8 = C_8H_8O_2 . 2\,C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_8\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Diese Verbindung wird zunächst bei der Einwirkung von Brombutylen auf essigsaures Silberoxyd erhalten; man destillirt die dabei erhaltene Masse, und rectificirt den über 140°C. übergehenden Theil wiederholt, wobei die über 190° C. übergehende Flüssigkeit für sich aufgesammelt wird. Das Destillat wird am besten nochmals über trockenem esssigsauren Silber destillirt, nnd für sich rectificirt. Das zweifach-essigsaure Butylglycol ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die in der Kälte geruchlos ist, in der Wärme schwach nach Essigsäure riecht, sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether, sie siedet gegen 200° C., die Alkalien entziehen dem Salz leicht die Säure, und scheiden Butylglycol ab (Wurtz). *Fe.*

Butyliak s. Butylamin.

Butyljodür, Jodbutyl, Tetryljodür, Valyljodür.

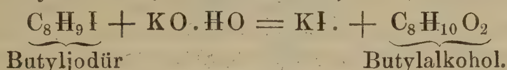
Von Wurtz [1]) zuerst dargestellt. Formel: $C_8H_9I = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\I\end{matrix}\right\}$. Das Jodbutyl bildet sich in ähnlicher Weise wie das Brombutyl, die Reaction ist aber hier nicht so heftig, weshalb es unnöthig ist, das Jod nach und nach einzutragen.

Man versetzt 1 Thl. Butylalkohol mit 1,5 Thln. Jod und setzt zu der in einem kalt gehaltenen Kolben befindlichen Flüssigkeit nach und nach 0,15 Thle. Phosphor hinzu, hierbei findet namentlich anfangs

[1]) Literatur s. bei Butylalkohol.

eine starke Erhitzung statt, wobei Jodwasserstoff entweicht; später wird die braune Flüssigkeit erwärmt, zuletzt bis zum Sieden, wobei die Flüssigkeit allmälig heller und zuletzt farblos wird. Da aber beim Erhitzen neben Jodwasserstoff auch Jodbutyl fortgeht, so werden die entweichenden Dämpfe in kaltes Wasser geleitet, welches die Säure löst, während sich dann unreines Jodbutyl unter Wasser abscheidet. Die erhitzte Flüssigkeit aus der Retorte wird nun nach dem Abkühlen mit dem wässerigen Inhalt der Vorlage gemischt, wobei die wässerige Jodwasserstoffsäure den unzersetzten Butylalkohol löst; das sich abscheidende Jodbutyl wird mit reinem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Um den etwa noch beigemengten Alkohol in Jodür zu verwandeln, ist es zweckmässig, die Flüssigkeit mit etwas rothem Jodphosphor (aus 1 Thl. Phosphor auf 8 bis 10 Thle. Jod dargestellt) zu erwärmen, bis dieser beim Erkalten unverändert auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird dann abdestillirt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt; das zwischen 118° bis 122° C Destillirende ist Jodbutyl.

Es ist eine im reinen Zustande farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, sein specif. Gewicht ist 1,064° bei 19° C.; rein siedet es bei 121° C., bei Gegenwart von Wasser siedet es viel leichter; destillirt man Jodbutyl mit Wasser, so destillirt anfangs bei 88° bis 89° C. viel Jodbutyl mit wenig Wasser, erst beim weiteren Erhitzen steigt dann das Thermometer auf 100° C. Der Dampf hat ein specif. Gewicht von 6,217 (berechnet 6,34). Das Jodbutyl lässt sich nur schwer entzünden und brennt dann unter Entwickelung von Joddämpfen; am Licht färbt es sich leicht braun, beim Kochen mit Kali in wässeriger Lösung wird es langsam, mit weingeistiger Lösung dagegen schnell zersetzt in Jodkalium und Butylalkohol (s. d. Art. S. 582).



$$\underbrace{C_8H_9I}_{\text{Butyljodür}} + KO.HO = KI. + \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol.}}$$

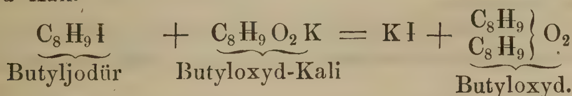
Auch durch Silberoxyd wird es leicht zerlegt, indem sich neben Jodsilber Butylalkohol (s. d. Art.) bildet, welches aber leicht weiter zerfällt. Durch Silberoxydsalze wird es leicht in der Weise zerlegt, dass sich Jodsilber und zusammengesetzte Butyläther oder Butyloxydverbindungen (s. d. Art.) bilden. *Fe.*

Butylmercaptan s. Butylsulfhydrat.

Butylmilchsäure s. Butylactinsäure.

Butyl-Oenanthol s. unter Butyl (S. 579).

Butyloxyd, Butyläther. Der Aether der Butylreihe, (1854) von Wurtz[1]) zuerst dargestellt. Formel: C_8H_9O, richtiger $C_{16}H_{18}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$. Dieser Aether bildet sich analog den anderen Aethern leicht durch gegenseitige Zersetzung von Butyljodür und Butyloxyd-Kali.



$$\underbrace{C_8H_9I}_{\text{Butyljodür}} + \underbrace{C_8H_9O_2K}_{\text{Butyloxyd-Kali}} = KI + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Butyloxyd.}}$$

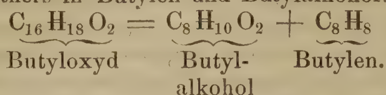
---

[1]) Literatur s. unter Butylalkohol.

Ebenso bildet er sich bei Einwirkung von Silberoxyd auf Jodbutyl

$$2(C_8H_9I) + 2\,AgO = 2\,AgI + C_{16}H_{18}O_2.$$

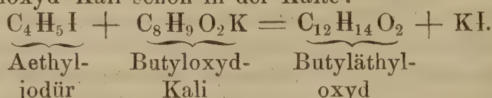
Es ist aber bis jetzt nicht gelungen, den Butyläther nach einer oder der anderen dieser Methoden rein darzustellen, indem sich leicht Zersetzungsproducte beimengen. Wird der Aether aus Jodbutyl und Butyloxyd-Kali dargestellt, so lässt sich der Aether von dem überschüssigen Butylalkohol durch fractionirte Destillation nicht trennen; vermeidet man einen Ueberschuss des Butylalkohols, so zerfällt ein Theil des Butyläthers in Butylen und Butylalkohol:



$$\underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Butyloxyd}} = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen.}}$$

Bei Einwirkung von Silberoxyd auf Jodbutyl bildet sich in Folge secundärer Zersetzung auch Butylalkohol und Butylengas; ausserdem wirkt das überschüssige Silberoxyd leicht oxydirend, und es entsteht so kohlensaures Butyloxyd.

Das reine Butyloxyd ist daher für sich noch nicht dargestellt, es bildet aber mit anderen Aethern Doppeläther, von denen Wurtz das Butyl-Aethyloxyd, Butyläthyläther, dargestellt hat; Formel: $C_{12}H_{14}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$. Es bildet sich bei Einwirkung von Aethyljodür auf Butyloxyd-Kali schon in der Kälte:



$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Aethyljodür}} + \underbrace{C_8H_9O_2K}_{\text{Butyloxyd-Kali}} = \underbrace{C_{12}H_{14}O_2}_{\text{Butyläthyloxyd}} + KI.$$

Wird die Mischung nach 24stündigem Stehen abdestillirt, so geht zuerst das unzersetzte Jodäthyl über, später der Aethylbutyläther, und zuletzt über 95° C. der überschüssige Butylalkohol. Durch fractionirte Destillation des mittleren Destillats erhält man zwischen 78° bis 80° C. den reinen Aethylbutylalkohol, eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,751 specif. Gewicht. *Fe.*

Butyloxyd-Kali s. Butylalkohol.

Butyloxydschwefelsäure, Sulfobutylsäure, Butylätherschwefelsäure, Tetrylschwefelsäure. Die der Aetherschwefelsäure entsprechende gepaarte Säure. Von Wurtz [1]) dargestellt, sie bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Butylalkohol.

Zur Darstellung der Säure mischt man Butylalkohol allmälig und unter Vermeidung aller Erhitzung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure; nach 24stündigem Stehen wird das Gemenge mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und dann zur Abscheidung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt; aus dem Filtrat erhält man nach Abscheidung der Base die freie Säure in Lösung, sie ist nicht im reinen Zustande dargestellt. Die Salze der Butylätherschwefelsäure lassen sich leicht aus der reinen wie aus der unreinen Säure darstellen.

Butyloxydschwefelsaurer Baryt: $BaO \,.\, C_8H_9O \,.\, S_2O_6 + 2\,aq.$ Beim Abdampfen des in oben angegebener Weise dargestellten

---

[1]) Literatur s. bei Butylalkohol.

gelösten Salzes wird der butylätherschwefelsaure Baryt in weissen Nadeln oder grossen rhombischen Blättchen erhalten; die Krystalle fühlen sich fettig an, sie sind leicht löslich in Wasser. Bei 100° C. wie im Vacuum verlieren sie die 2 Aeq. Krystallwasser.

Butyloxydschwefelsaures Kali: $KO . C_8H_9O . S_2O_6$. Das Salz kann durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali dargestellt werden, einfacher aus dem Gemenge von Butylalkohol und Schwefelsäure, indem dieses nach dem Verdünnen mit 2 Vol. Wasser mit kohlensaurem Kali gesättigt, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und darauf mit siedendem Alkohol ausgezogen wird; aus dem Filtrat scheidet es sich beim Erkalten in breiten perlmutterglänzenden Blättchen ab, die Krystalle sind wasserfrei, sie lösen sich leicht in Wasser und wenig in kaltem, aber reichlich in siedendem Alkohol. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Salzes mit wässeriger Kalilauge bildet sich schwefelsaures Kali und Butylalkohol.

Durch Destillation des trockenen Salzes mit den Kalisalzen von Essigsäure, Ameisensäure, Cyansäure u. s. w. bilden sich die betreffenden Butyloxydverbindungen.

Butyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO . C_8H_9O . S_2O_6$, wird in gleicher Weise wie das Kalisalz aus der rohen Säure dargestellt, es krystallisirt aus der Lösung in perlmutterglänzenden Krystallen, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Blättchen erscheinen; die Krystalle sind wasserfrei, lösen sich leicht in Wasser; beim langsamen Abdampfen efflorescirt das Salz leicht. *Fe.*

Butyloxydverbindungen. Butyläther, zusammengesetzte. Die zusammengesetzten Butyläther sind von Wurtz[1]) durch Zersetzung der betreffenden Silbersalze mit Jodbutyl dargestellt; welche Umsetzung leicht stattfindet, wenn man die beiden Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf einander einwirken lässt; es bildet sich neben dem Butyloxydsalz Jodsilber, doch wird ein Theil des Aethers auch immer weiter zersetzt, wobei sich dann gasförmige Producte, darunter namentlich Butylen, entwickeln.

Die zusammengesetzten Aetherarten bilden sich bei Einwirkung von butylätherschwefelsauren Salzen auf die betreffenden Kalisalze. Die Butyläther sind flüchtig, sie werden durch Kochen mit wässerigen und alkoholischen Lösungen der Alkalien zersetzt.

Ameisensaures Butyloxyd, ameisensaurer Butyläther, $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_9O . C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wird erhalten, bei der Destillation äquivalenter Mengen von trockenem ameisensauren und butylätherschwefelsaurem Kali. Eine farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch, gegen 100° C. siedend.

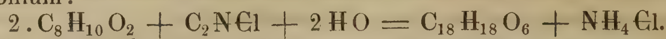
Carbaminsaures Butyloxyd, Butylurethan, $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_9O . C_2H_2NO_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_2H_2NO_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Von Hausmann (1854) zuerst dargestellt[2]). Es bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Chlorcyan auf Butylalkohol:



$$\underbrace{2 . C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalokohol}} + C_2NCl = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Butylurethan}} + \underbrace{C_8H_9Cl}_{\text{Butylchlorür.}}$$

[1]) Literatur s. bei Butylalkohol. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.]

Ist das Chlorcyan feucht, so entsteht durch Zersetzung eines anderen Theils Butylalkohol ausserdem kohlensaures Butyloxyd und Chlorammonium:



$$\underbrace{2 . C_8 H_{10} O_2}_{\text{Butylalkohol}} + C_2 N Cl + 2 H O = \underbrace{C_{18} H_{18} O_6}_{\text{Kohlens. Butyläther}} + N H_4 Cl.$$

Carbaminsaures Butyloxyd bildet sich auch bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf kohlensaures Butyloxyd (Wurtz s. S. 595). Zur Darstellung des Butylurethans wird Butylalkohol mit flüssigem Chlorcyan zersetzt, die Reaction beginnt schon in der Kälte, später muss das Gemenge aber zur vollständigen Umsetzung in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbad erhitzt werden. Ist etwas Flüssigkeit zugegen, so scheidet sich der Salmiak in Krystallen ab; die Flüssigkeit wird abgegossen und für sich destillirt; zuerst geht unreines kohlensaures Butyloxyd über, was durch wiederholte Rectificationen gereinigt werden kann; bei 220°C. geht das carbaminsaure Butyloxyd als eine ölartige Flüssigkeit über, etwa $^1/_3$ der ganzen Flüssigkeit betragend; beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse; diese wird zwischen Papier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Butylurethan bildet perlmutterglänzende Blättchen, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind, sie schmelzen bei gelinder Wärme und lassen sich unzersetzt destilliren.

Essigsaures Butyloxyd: $C_{12} H_{12} O_4 = C_8 H_9 O . C_4 H_3 O_3 = \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Es wird erhalten durch Destillation von äquivalenten Mengen trockenem essigsauren Kali und butylätherschwefelsaurem Kali, oder indem man Jodbutyl mit einem geringen Ueberschuss von trockenem essigsauren Silberoxyd in einem zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbad erhitzt und nach beendigter Einwirkung die Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat wird mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Der reine essigsaure Butyläther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch, von 0,844 specif. Gewicht bei 16°C.; er siedet bei 114°C., die Dampfdichte beträgt 4,073 (berechnet 4,017).

Das essigsaure Butyloxyd wird bei längerem Kochen mit Kalilösung zersetzt in essigsaures Kali und Butylalkohol, der auf diese Weise rein erhalten werden kann.

Kohlensaures Butyloxyd: $C_9 H_9 O_3 = C_8 H_9 O . C O_2$ oder $\left.\begin{matrix} 2 (C_8 H_9) \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Dieser Aether bildet sich bei längerem Erhitzen von Jodbutyl mit kohlensaurem Silberoxyd in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°C; hierbei entsteht neben dem Aether und Jodsilber freie Kohlensäure und Butengas, die beim Oeffnen des Glasrohrs entweichen; durch Destillation der Flüssigkeit wird der Kohlensäurebutyläther erhalten. Auch bei Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Butylalkohol entsteht kohlensaures Butyloxyd und kann aus dem zuerst Ueberdestillirenden durch Rectification und Aufsammeln des zwischen 180° und 190° C. Uebergehenden gereinigt werden (s. carbaminsaures Butyloxyd).

T. XLIV, p. 340; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 40; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 372.

Der kohlensaure Butyläther ist flüssig, farblos, riecht angenehm, dem kohlensauren Aethyloxyd ähnlich, ist leichter als Wasser, er siedet bei 190° C.; durch wässeriges Ammoniak wird er zersetzt, indem sich Butylurethan und Butylalkohol bildet:

$$\underbrace{C_{18}H_{18}O_6}_{\text{Kohlens. Butyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butylalkohol}} + \underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Butylurethan.}}$$

Salpetersaures Butyloxyd: $C_8H_9NO_6 = C_8H_9O.NO_5 = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\NO_4\end{matrix}\right\} O_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Jodbutyl mit etwas geschmolzenem Harnstoff und etwas überschüssigem, geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd in einem passenden Gefäss gemischt; es findet sogleich Einwirkung statt, und in Folge derselben wird so viel Wärme frei, dass ein Theil des Products überdestillirt; später muss dann zuletzt bis auf 140° bis 150° C. erhitzt werden, um den salpetersauren Butyläther zu verflüchtigen. Das Destillat wird durch Waschen mit schwach alkalischem Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren gereinigt. Das reine salpetersaure Butyloxyd ist farblos, hat einen anfangs süssen, hintennach stechenden aromatischen Geschmack; es ist schwerer als Wasser, siedet bei 130° C., bei höherer Temperatur entzündet es sich und brennt mit bleicher Flamme; sein Dampf detonirt nicht.

Schwefelsaures Butyloxyd bildet sich bei Einwirkung von Jodbutyl auf schwefelsaures Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur; hierbei entwickelt sich hinreichend Wärme, um den gebildeten Aether wieder zu zersetzen, wobei sich dann schweflige Säure entwickelt. Zur Darstellung von reinem Aether muss daher das Gemisch während der Einwirkung abgekühlt werden. Der schwefelsaure Butyläther ist aber überhaupt sehr unbeständig und zersetzt sich im reinen Zustande schon in einem Tage, es entwickelt sich schweflige Säure und bildet sich ein gefärbter und harzartiger Kohlenwasserstoff, während Wasser aus dem Rückstand eine gepaarte Säure auszieht, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet, das im Vacuum zu einer gummiartigen Masse austrocknet. *Fe.*

Butylsulfhydrat, Butylmercaptan, Tetrylsulfhydrat, Valylsulfhydrat; das Mercaptan der Butylreihe $C_8H_{10}S_2 = C_8H_9S + HS$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\} S_2$. Von Humann[1]) (1855) dargestellt.

Zur Darstellung dieser Verbindung mischt man eine Lösung von Kaliumsulfhydrat mit einer concentrirten Auflösung von butylätherschwefelsaurem Kali, und destillirt das Gemenge aus dem Wasserbade; das ölige Destillat wird über Chlorcalcium getrocknet und bei 85° bis 90° C. rectificirt. Die Bildung ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{KO.C_8H_9O.S_2O_6}_{\text{Butylätherschwefelsaures Kali}} + KS.HS = 2KO.S_2O_6 + \underbrace{C_8H_{10}S_2}_{\text{Butylsulfhydrat.}}$$

Das Butylsulfhydrat ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssig-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XLIV, p. 337; Journ. f. prakt. Chem. T. XLVII, S. 37; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 256.

keit von unangenehmen Geruch, von 0,848 specif. Gewicht bei 11°C.; es ist wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, es löst Jod und Schwefel; es siedet bei 88°C., seine Dampfdichte ist = 3,10 gefunden (3,11 berechnet). Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer, leuchtender Flamme, wird schon durch verdünnte Salpetersäure leicht zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich zuerst roth, beim Erwärmen wird sie wieder farblos und scheidet dann eine ölige Schicht ab; das Product ist nicht weiter untersucht.

Gerhardt[1]) nimmt an, dass die beim Erhitzen von fetten Oelen mit Schwefel sich bildende, von Anderson als Schwefelodmyl bezeichnete Verbindung identisch sei mit Butylsulfhydrat. Das Schwefelodmyl hat bis jetzt nicht im reinen Zustande dargestellt werden können, sondern nur verbunden mit Platin oder Quecksilber. Anderson berechnete aus den Analysen für die Queksilber- und Platinverbindung die empirischen Formeln $C_{16}H_{16}S_5Cl_2Hg_4$ und $C_{16}H_{16}S_5Cl_2Pt_2$, und nimmt die rationellen Formeln an $= 2(C_8H_8S_2) + 2HgCl + Hg_2S$ und $2.(C_8H_8S_2) + PtCl_2 + PtS$. — Gerhardt[2]) leitet, weil diese Formeln wenig wahrscheinlich sind, aus Anderson's Analysen der Quecksilberverbindungen die Formel ab: $C_8H_9S_2ClHg_2 = C_8H_9S_2Hg + HgCl$. Diese Formel ist freilich viel einfacher als die von Anderson aufgestellte; es fehlt aber jede Bestätigung der Richtigkeit dieser Formel durch irgend einen Versuch; es fehlen alle Versuche darüber, ob aus dem Schwefelodmyl andere Butylverbindungen dargestellt werden können, daher sind wir wohl nicht berechtigt, Schwefelodmyl als identisch mit Butylsulfhydrat anzunehmen, da selbst die gleiche Zusammensetzung beider Verbindungen noch nicht nachgewiesen ist (vergl. Odmyl 1. Aufl. Bd. IV, S. 628).

Das Butylsulfhydrat verbindet sich mit Metallen unter Abscheidung von Wasserstoff, und bildet so die Butylsulfidsalze $RC_8H_9S_2 = RS.C_8H_9S$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\R\end{matrix}\right\}S_2$. Diese Verbindungen entstehen theils schon bei Einwirkung des Sulfhydrats auf die Metalle, theils beim Vermischen seiner Lösung mit weingeistiger Lösung der Metalloxydsalze.

Blei-Butylsulfid, $PbS.C_8H_9S$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$, entsteht beim Fällen von Butylmercaptan mit essigsaurem Bleioxyd, beide in weingeistiger Lösung, als gelber krystallinischer Niederschlag.

Gold-Butylsulfid wird aus Goldlösung durch weingeistige Butylmercaptanlösung weiss gefällt.

Kalium-Butylsulfid, $KS.C_8H_9S$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}S_2$, scheidet sich unter Wasserstoffentwickelung ab als weisse körnige Substanz beim Erwärmen von Butylsulfhydrat mit Kalium.

Kupfer-Butylsulfid ist ein weisser Niederschlag aus essigsaurem Kupferoxyd durch Butylsulfhydratlösung.

Quecksilber-Butylsulfid, $HgS.C_8H_9S$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$. Wird eine alkoholische Lösung von Butylsulfhydrat auf rothes Quecksilberoxyd getröpfelt, so entsteht sogleich die Quecksilberverbindung unter

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 380. — [2]) Traité de chim. organ. T. II, p. 637.

Entwickelung von Wärme als weisse Substanz, welche, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, weisse, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen bildet. *Fe.*

Butylsulfidsalze s. Butylsulfhydrat.

Butylurethan s. carbaminsaures Butyloxyd unter Butyloxydverbindungen (S. 593).

Butylwasserstoff, Tetrylwasserstoff, Valylwasserstoff. Ein dem Aethylenwasserstoff homologer Kohlenwasserstoff: $C_8H_{10} = \left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$; von Wurtz (1854) dargestellt, aber nicht im reinen Zustande abgeschieden. Er bildet sich neben Butylen bei Einwirkung von Kalium auf Butylenjodür durch Zerfallen von Butyl (s. d. Art. S. 578).

Butylwasserstoff entsteht auch beim Erhitzen von Butylalkohol mit überschüssigem Zinkchlorid; leitet man die hierbei sich entwickelnden Gase, welche bei 0° nicht verdichtet werden, durch eine Kältemischung, so verdichtet sich eine farblose Flüssigkeit, welche schon bei + 8° C. siedet und ein Gasgemenge giebt, welches aus etwa gleichen Volumen Butylen und Butylwasserstoff besteht; nimmt man ersteres durch eine mit Schwefelsäure getränkte Kohkskugel fort (s. Bd. I, S. 944), so bleibt reiner oder fast reiner Butylwasserstoff als ein farbloses Gas zurück, welches sich etwas in Alkohol löst und mit russender leuchtender Flamme brennt. Näher ist es noch nicht untersucht. *Fe.*

Butyral. Unter diesem Namen beschrieb Chancel zuerst ein Product, welches er bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks erhielt, und welches die Zusammensetzung des Aldehyds der Buttersäure ($= C_8H_8O_2$) hat. Guckelberger erhielt einen Körper von gleicher Zusammensetzung bei der Oxydation von verschiedenen Thiersubstanzen mit Braunstein und Schwefelsäure; Guckelberger's Butyral zeigt nun die für die aldehydartigen Körper charakteristischen Reactionen gegen Ammoniak und Kali, und geht durch Oxydation unzweifelhaft in Buttersäure über, welche Eigenschaften dem Butyral Chancel's zum Theil fehlen, zum Theil wenigstens noch nicht unzweifelhaft nachgewiesen sind. Beide Körper sind vielleicht isomer, keinenfalls können sie als identisch bezeichnet werden, und sind daher getrennt zu halten. Da der Name Butyral (wie auch z. B. Acetal) nicht nothwendig einen eigentlichen Aldehyd bedeutet, so ist diese Bezeichnung im Nachstehenden für den von Chancel entdeckten Körper beibehalten, dagegen ist der wirkliche Aldehyd der Buttersäure von Guckelberger als Butyralaldehyd, abgekürzt Butaldehyd oder Butaldid, (S. 600) aufgeführt.

Butyral. Von Chancel 1844 unter den Zersetzungsproducten gefunden, welche sich bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bilden [1]).

---

[1]) Chancel, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII. p. 416; Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. VII, p. 113 u. 350; Compt. rend. de l'acad. T. XVIII, p. 1023; T. XIX, p. 1440; T. XX, p. 865; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII,

Die empirische Formel: $C_8H_8O_2$; ob die rationelle Formel gleich der des Butylaldehyds, $C_8H_7O_2 . H$, ist, ist nicht nachgewiesen.

Das rohe Destillat, welches aus grösseren Mengen von buttersaurem Kalk erhalten ist, fängt schon unter 100° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber zuletzt über 200° C. Wird nun durch fractionirte Destillation das unter 100° C. übergehende Destillat für sich aufgefangen, so erhält man daraus durch vorsichtige Rectification eine bei 95° C. siedende Flüssigkeit, das Butyral. Seine Bildung scheint auf Zersetzung des zuerst entstehenden Butyrons ($C_{14}H_{14}O_2$) zu beruhen; dieses enthält nämlich die Elemente des Butyrals plus der Elemente des Propylengases (C_6H_6), welches als solches entweichen oder in andere Verbindung übergehen muss.

Das Butyral ist ein dünnes Oel, welches selbst in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether noch flüssig bleibt; es riecht durchdringend, zeigt einen brennenden Geschmack und hat ein specifisches Gewicht von 0,82 bei 22° C.; siedet bei 95° C.; seine Dampfdichte = 2,61. Es ist kaum löslich in Wasser, löst aber selbst etwas Wasser auf; in Alkohol, Aether oder Holzgeist ist es in jedem Verhältniss löslich; entzündet sich leicht und brennt mit bläulich leuchtender Flamme. Es verbindet sich nicht mit Ammoniak, bildet aber mit zweifach-schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen.

Verwandlungen des Butyrals: 1) Das Butyral absorbirt an der Luft schnell Sauerstoff, besonders rasch in Berührung mit Platinmohr; es wird dadurch sauer, indem sich eine in Wasser lösliche, den kohlensauren Kalk zersetzende, nach Buttersäure riechende Säure bildet.

2) In Berührung mit krystallisirter Chromsäure entzündet sich das Butyral unter schwacher Explosion.

3) Beim Kochen mit Silberoxyd wird das Butyral oxydirt, ohne dass sich ein Gas entwickelt; es bildet sich dabei eine nicht weiter untersuchte Säure, welche aber keine Buttersäure sein soll. Chancel nennt sie butterige Säure oder Butyralsäure.

Wird Butyral mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd in wässeriger Lösung erhitzt, so scheidet sich Silber als ein Metallspiegel wie durch den Aldehyd der Essigsäure aus.

4) Rauchende Schwefelsäure oxydirt das Butyral; bei 100° C. entwickelt sich schweflige Säure und es wird, nach Chancel's Angabe, Buttersäure gebildet.

5) Salpetersäure wird durch das Butyral zersetzt, es entwickelt sich salpetrige Säure, und unter anderen Producten bildet sich Nitropropionsäure (s. auch bei Butyron, S. 607).

6) Das Butyral scheint durch wässeriges Ammoniak und Kali keine Veränderung zu erleiden (Chancel, Henneberg).

7) Wird Chlor unter Einwirkung des Lichts durch Butyral geleitet, so bildet sich Salzsäure, und je nach der Dauer der Einwirkung und der Stärke des Lichtes entsteht Chlorbutyral, Bichlorbutyral oder Quadrichlorbutyral.

Leitet man trockenes Chlorgas im Tageslicht durch Butyral bis zur Sättigung, und treibt dann die Salzsäure aus der erhitzten Flüssig-

S. 298; Pharm. Centralbl. 1845, S. 266. — Henneberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 59.

keit durch Kohlensäure aus, so bleibt Chlorbutyral = $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 \\ Cl\end{matrix}\right\} O_2$, welches durch ein- oder zweimaliges Rectificiren gereinigt wird. Es ist eine neutrale Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und bei 141° C. siedet; sie löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist.

Wird Butyral im Sonnenlicht mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die Wirkung nachlässt, so erhält man nach Austreibung der Salzsäure und Rectification der Flüssigkeit ein bei 200° C. siedendes Oel, das Bichlorbutyral = $\left.\begin{matrix}C_8 H_6 \\ Cl_2\end{matrix}\right\} O_2$.

Wird diese Verbindung im hellsten Sonnenlichte mehrere Tage oder so lange mit Chlor behandelt, als überhaupt noch eine Einwirkung stattfindet, so erhält man das Quadrichlorbutyral, $\left.\begin{matrix}C_8 H_4 \\ Cl_4\end{matrix}\right\} O_2$, als ein dickes, schweres Oel, welches in Wasser sich nicht löst, in Weingeist und Aether löslich ist, erst bei hoher Temperatur siedet, dabei aber zersetzt wird.

8) Wird 1 Thl. Butyral mit $1^1/_2$ Thln. Phosphorchlorid in einer tubulirten Retorte gemischt und destillirt, und das Destillat durch Rectificiren, Waschen mit Wassser und mit kohlensaurem Kali gereinigt, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, so erhält man eine dünne, etwas über 100° C. siedende Flüssigkeit, welche in Wasser nicht löslich ist, sich aber in allen Verhältnissen in Weingeist oder Aether löst. Dieser Körper = $C_8 H_7 Cl$, ist dem Vinylchlorür ($C_4 H_3 Cl$) analog zusammengesetzt und kann als das Chlorür des Radicals Butyl, $C_8 H_7$, betrachtet werden. — Chancel nennt es Chlorür-Chlorbutyren, Cahours bezeichnet es als Butyrylchlorür, Laurent als Chlorbutyrase.

9) Brom zerlegt das Butyral sehr energisch, es bilden sich ähnliche Producte wie durch Chlor.

Abkömmlinge des Butyrals.

Es scheint, dass 1 Aeq. Wasserstoff im Butyral durch Alkoholradicale ersetzt werden kann, durch Methyl, Aethyl u. s. w.

Methyl-Butyral, Butyryl-Methylür, $C_{10} H_{10} O_2$ = $C_8 H_7 (C_2 H_3) O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_2 \\ C_2 H_3\end{matrix}\right\}$, (1858) von Friedel entdeckt, lässt sich als ein Butyral betrachten, in welchem 1 H ersetzt ist durch $C_2 H_3$, oder als eine gepaarte Verbindung von Methyl, $C_2 H_3$, mit Butyryl $C_8 H_7 O_2$. Es bildet sich bei der trockenen Destillation eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk; es entsteht aber auch schon bei der trockenen Destillation von buttersaurem Kalk für sich, und lässt sich durch fractionirte Destillation von den anderen Substanzen trennen (s. S. 575). Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,827 specif. Gewicht bei 0°, siedet bei 111° C., das specifische Gewicht des Dampfes ist 3,13 (berechnet 2,97).

Aethyl-Butyral, Butyryl-Aethylür, $C_{12} H_{12} O_2$ = $C_8 H_7 (C_4 H_5) O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_2 \\ C_4 H_5\end{matrix}\right\}$, diese Verbindung ist auch von Friedel entdeckt, und unter den Producten der trockenen Destillation von buttersaurem Kalk in erheblicher Menge gefunden (s. S. 575). Es ist

eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, dem Butyron ähnlichen Geruch, sie schmeckt beissend, hat ein specifisches Gewicht von 0,833 bei 0°, siedet gegen 128° C.; die Dampfdichte ward gefunden zu 3,58 (berechnet 3,43).

Das Butyron, $C_{14}H_{14}O_2$, lässt sich seiner Zusammensetzung nach den vorhergehenden Verbindungen analog als Propyl-Butyral, $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\}$ ansehen, entsprechend den Verbindungen des Butyrons (s. d. Art.)

Fe.

Butyraldehyd, Butaldehyd, Butaldid, Butyral. — Der Aldehyd der Buttersäure. Von Guckelberger 1847 entdeckt[1]).

Zusammensetzung: $C_8H_8O_2$; rationelle Formel: $C_8H_7O . HO$, oder als Butyrylwassserstoff: $C_8H_7O_2 . H$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Dieser Aldehyd bildet sich bei der Oxydation von Caseïn und anderen Stoffen mittelst Braunstein und Schwefelsäure (Guckelberger); so wie bei Einwirkung von Bleihyperoxyd und Säure auf Leucin, und es ist hier das Hauptproduct (Liebig)[2]).

Guckelberger fand den Butyraldehyd unter den Oxydationsproducten, welche durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Casein, Fibrin, Albumin oder Thierleim entstehen. Das dabei erhaltene Destillat wird durch Schütteln mit Kreide von den Säuren befreit, rectificirt, und die flüchtigen neutralen Producte durch wiederholte Rectificationen concentrirt; danach wird das Product einer fractionirten Destillation unterworfen; die über 65°C. bis gegen 100°C. übergehende Flüssigkeit enthält vorzüglich den Aldehyd der Buttersäure. Um ihn zu reinigen, versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser und wässerigem Ammoniak, worauf sich Butyraldehyd-Ammoniak krystallinisch abscheidet; dieses vertheilt man in Wasser, setzt concentrirte Alaunlösung zu, bis die Lösung sauer reagirt, und destillirt dann, wobei Butyraldehyd und Wasser übergehen; der erstere wird durch eine Pipette getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Auch durch blosses Schütteln des zwischen 65°C. und 100°C. erhaltenen Destillats mit Wasser kann man den Butyraldehyd durch seine Unlöslichkeit fast vollständig von den übrigen Beimengungen trennen.

Der Butyraldehyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, riecht ätherartig, schmeckt brennend, hat ein specifisches Gewicht von 0,8 bei 15° C., und siedet zwischen 68° und 73° C. Er ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich aber in allen Verhältnissen in Alkohol oder Aether; die Lösung ist vollkommen neutral.

An der Luft oxydirt sich der Butyraldehyd leicht und geht vollständig in Buttersäure über. Dieselbe Säure bildet sich beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Silberoxyd und Wasser, unter Abscheidung von metallischem Silber. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bildet der Butyraldehyd eine dicke, blutrothe Lösung. Mit Kalilösung erwärmt, bildet sich eine braune, klumpige Masse. In

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 52; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 191; Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 21; Jahresber. von Liebig u. Kopp f. 1847/48, S. 849; Chem. Gaz. 1848, p. 89 u. 114; Journ. de pharm. et de chim. [3.], T. XIII, p. 130. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 310.

Wasser vertheilt, mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak versetzt, scheidet sich beim Erwärmen ein schöner Silberspiegel aus.

Butyraldehyd-Ammoniak, Ammonium-Butyrylür = $C_8H_8O_2 . NH_3$ oder $C_8H_7(NH_4)O_2 + 10$ aq. (nach Gerhardt). Wird der Aldehyd mit verdünntem wässerigen Ammoniak zusammengebracht, so scheidet sich aus der zuerst milchigen Flüssigkeit bald eine krystallinische Verbindung in spitzen, rhombischen Octaëdern ab. Diese Krystalle sind krystallisirtes Butyraldehyd-Ammoniak: $C_8H_8O_2 . NH_3 + 10 HO$. Durch Pressen zwischen Papier und Trocknen über Kalk erhält man die Verbindung rein. Sie ist fast unlöslich in Wasser, besonders in Ammoniak haltendem, löst sich in Aether oder Weingeist, und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Verdampfen in Tafeln. Wasser scheidet sie wieder aus der weingeistigen Lösung ab. — Die Verbindung schmilzt und lässt sich sogar etwas über 100° C. (vielleicht unverändert) in wasserhellen Tropfen destilliren, die beim Erkalten erstarren; bei stärkerem Erhitzen wird sie unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Kalte Kalilauge entwickelt kein Ammoniak daraus. Durch wässerige Säuren und Alaunlösung wird Butyraldehyd abgeschieden. — Schwefelwasserstoff zersetzt die weingeistige Lösung der Ammoniakverbindung; die Flüssigkeit zeigt dann einen dem Thialdin ähnlichen Geruch, sie krystallisirt nicht mehr und giebt an Aether ein schwefelhaltendes Oel ab, das mit Chlorwasserstoff zusammengebracht krystallisirt.

Das ganze Verhalten dieses von Guckelberger entdeckten Butyraldehyds zeigt sonach sich vollkommen analog dem Aldehyd der Essigsäure; sein Verhalten gegen Sauerstoff, Kali, Ammoniak und Silbersalz lassen keinen Zweifel, dass es als der Aldehyd der Buttersäure zu betrachten ist. *Fe.*

Butyralsäure, syn. mit butterige Säure.

Wenn Butyral mit Silberoxyd und Wasser gekocht wird, so bildet sich, nach Chancel, eine Säure, welcher er diesen Namen giebt, weil er es für möglich hält, dass sie sich zur Buttersäure verhält, wie die Aldehyd- oder Lampensäure zur Essigsäure (s. Butyral, Verwandlungen durch Silberoxyd S. 598). *Fe.*

Butyramid, Butyrylamid.

Das Amid der Buttersäure, 1844 von Chancel entdeckt [1]).

Zusammensetzung = $C_8H_9O_2N$; die rationelle Formel = $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$; es ist also ein primäres Butyrylamid. Wässeriges Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam auf Buttersäureäther ein; beim mehrtägigen Erhitzen des Aethers mit wässerigem Ammoniak im Wasserbad verwandelt er sich dagegen vollständig in Butyramid; lässt man ein Gemenge von 1 Thl. Aether mit 6 Thln. starkem wässerigen Ammoniak unter öfterem Schütteln auf einander wirken, so ist der Aether nach etwa acht Tagen vollständig verschwunden, und durch Abdampfen der Lösung erhält man das Butyramid krystallisirt.

---

[1]) Chancel, Compt. rend. de l'acad. T. XVIII, p. 949; Revue scient. T. XVIII, p. 287; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 294; Pharm. Centralb. 1845, S. 207.

Das Butyramid schiesst in wasserfreien blendend weissen durchsichtigen Tafeln von Perlmutterglanz an, hat einen süssen und frischen, hintennach bittern Geschmack, löst sich besonders leicht in der Wärme in Wasser, Weingeist und Aether. Es schmilzt bei 115° C., siedet bei 216° C., und verdunstet ohne Rückstand in entzündlichen Dämpfen.

Wird Butyramid mit Quecksilberoxyd gekocht, so bildet sich leicht lösliches Butyramid-Quecksilberoxyd: $HgO.C_8H_8NO = \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2 \\ Hg.H\end{matrix}\right\} N$; es krystallisirt beim Abdampfen der Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, ähnlich dem reinen Butyramid, aber glänzender; es ist leicht löslich in kaltem Wasser (Dessaignes[1]).

Butyramid, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist, ist das Butyranilid (s. d. Bd. I, S. 1066).

Die wässerige Lösung des Butyramids wird durch Alkalien nicht in der Kälte, aber beim Kochen damit zersetzt in Buttersäure und Ammoniak. Wird es in kalter Salpetersäure gelöst und Stickoxydgas durch die Flüssigkeit geleitet, so zerfällt es in Buttersäure und Stickstoff.

Schwefelsäure zerlegt das Butyramid unter Bildung von zwei gepaarten Schwefelsäuren: Bisulfopropiolsäure, $C_6H_8S_4O_{12}$, und Butterschwefelsäure (s. d. Art. S. 577) = $C_8H_8S_2O_{10}$; beide Säuren bilden mit Baryt leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Verbindungen (Hofmann und Buckton).

Wasserfreie Phosphorsäure, so wie Kalk oder Baryt, letzterer bei Rothglühhitze, entziehen dem Butyramid Wasser und bilden Butyronitril (C_8H_7N); dasselbe entsteht neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid oder phosphoriger Säure bei Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Butyramid (Cahours); zuerst entsteht aber eine flüchtige Verbindung von Butyronitril mit Phosphorchlorür, $C_8H_7N.PCl_3$. Um diese darzustellen, bringt man Butyramid mit Phosphorperchlorid in einer Retorte zusammen, und unterwirft das Gemenge nach beendigter Einwirkung unter langsam steigender Temperatur der trockenen Destillation. Die Hauptmasse des Destillats geht bei 100° C. über, es ist dies Cyanpropyl-Phosphorchlorür oder Butyronitril-Phosphorchlorür, $C_8H_7N.PCl_3$, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch; es zersetzt sich an feuchter Luft unter Abscheidung weisser Flocken; Wasser zerlegt es sogleich in Butyronitril unter Ausscheidung von phosphoriger Säure und Chlorwasserstoff (Henke[2]). *Fe.*

Butyramin, syn. Butylamin (S. 583).

Butyren, syn. Butylen (S. 586).

Butyrencyanwasserstoff,

Butyrencyanhydrat, nennen Dumas, Malaguti und Leblanc das Valeronitril (s. d. Art.).

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XXXIV, p. 145; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 231. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 275; Chem. Centralbl. 1858. S. 566; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 202.

Butyriak, syn. Butylamin (S. 583).

Butyridin nannte Berthelot eine Verbindung aus Buttersäure und Glycerin entstehend, welcher er früher die Formel $C_{14} H_{13} O_7$ ($= 2 C_8 H_8 O_4 + C_6 H_8 O_6 - 3 HO$) gab; später erkannte er es als Bibutyrin (s. d. unter Butyrin). *Fe.*

Butyrin, Butterfett. Das Glycerid der Buttersäure ist in der Kuhbutter (und wohl auch in anderer Thierbutter) enthalten, aber noch nicht im reinen Zustande daraus abgeschieden. Chevreul erhielt unreines Butyrin gemengt mit Capron, Caprin und Oleïn, indem er Butter einige Zeit bei 20° C. stehen liess und die dabei flüssig bleibenden Fette von dem krystallinischen abgeschiedenen Fett trennte, die ersteren mit einem gleichen Volumen absoluten Alkohol schüttelte, die Lösung abfiltrirte und verdampfte, und den Rückstand mit kohlensaurer Magnesia digerirte, um die freien Fettsäuren zu binden. Alkohol zieht jetzt Fett aus, welches beim Abdampfen als ein farbloses oder gelbes Oel zurückbleibt, das aber neben Butyrin auch die Fette der anderen flüchtigen Fettsäuren enthält, die von einander zu trennen noch nicht gelungen ist.

Pelouze und Gélis[1]) versuchten zuerst das Butyrin künstlich darzustellen, indem sie ein Gemenge von Buttersäure und Glycerin mit Schwefelsäure gelinde erwärmten, oder es bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoffgas behandelten; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbliches Oel ab, jedenfalls ein Glycerid der Buttersäure enthaltend, denn es giebt bei der Verseifung diese Säure neben Glycerin, doch enthält es auch meistens noch Spuren von Schwefelsäure oder Salzsäure; eine genauere Untersuchung über die Zusammensetzung des so dargestellten Products fehlt noch.

Endlich ist es Berthelot[2]) gelungen, durch Einwirkung von Wärme drei neutrale Glyceride der Buttersäure darzustellen: das Monobutyrin, das Bibutyrin und das Tributyrin; ausserdem hält er es für wahrscheinlich, dass noch ein saures Butyrin bestehe, welches sich gleichzeitig mit den neutralen Fetten bei Einwirkung von Buttersäure auf Glycerin bildet; beim Sättigen der angegebenen Mischung nach beendigter Einwirkung mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali, und Behandeln der dabei sich oben abscheidenden Flüssigkeit mit wenig Aether, scheidet sich aus dieser auf Zusatz von viel Aether eine schwere, wässerige Schicht ab, welche bei der Zersetzung Buttersäure, Glycerin und Kali giebt, deren nähere Zusammensetzung nicht bekannt ist.

Das natürliche Butyrin zeigt dieselbe Eigenschaft, wie die künstlichen Fette, sich schon unter Einfluss von Feuchtigkeit, leichter noch unter Einwirkung von pankreatischer Flüssigkeit sowie durch wässerige Alkalien zu zerlegen.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XVI, p. 1262; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 455; Annal. d. Chem. u. Pharm. T. XLVII, S. 252.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XLI, p. 261; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 310; Bd. XCII, S. 302; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 193; Bd. LXII, S. 133; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 454; 1854, S. 448.

Monobutyrin.

Formel: $C_{14}H_{14}O_8$, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_7O_4\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Es enthält die Elemente von Buttersäurehydrat und Glycerin minus Wasser, $C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 = C_{14}H_{14}O_8 + 2HO$. Die Verbindung bildet sich in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach Monate langer Einwirkung von Buttersäure auf Glycerin, leichter erfolgt die Reaction bei höherer Temperatur. Zur Darstellung des Monobutyrins wird ein Gemenge der Säure mit überschüssigem Glycerin in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. aber nicht stärker erhitzt; nach etwa dreistündiger Einwirkung wird das Gemenge mit wässerigem kohlensauren Kali abgewaschen, das Oel in viel Aether gelöst, diese Lösung mit Knochenkohle behandelt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand im luftleeren Raume auf einem erhitzten Sandbad getrocknet. Das Monobutyrin bildet sich auch, wenn man buttersaures Aethyl mit Glycerin und Salzsäure längere Zeit (102 Stunden) auf 100°C. erhitzt, oder wenn man ein Gemenge der Säure mit Glycerin bei 100°C. mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, doch ist es schwieriger so rein zu erhalten.

Das reine Monobutyrin ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, es schmeckt aromatisch bitter, ohne unangenehmen Nachgeschmack; sein specif. Gewicht = 1,088 bei 17°C. Es ist im frischen Zustande neutral, nimmt aber bald eine schwach saure Reaction an. Selbst bei — 40°C. ist es noch fast ebenso dünnflüssig wie bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist löslich in Alkohol oder Aether. Eigenthümlich ist das Verhalten dieses Fettes gegen Wasser; werden 8 Vol. Monobutyrin mit höchstens 3 Vol. Wasser gemischt, so ist die Lösung klar, setzt man noch 2 Vol. Wasser zu, so wird die Flüssigkeit schwach opalisirend, bei Zusatz von noch weiteren 13 Vol. Wasser erhält man eine homogene Emulsion, die auch nach mehrstündigem Stehen gleichmässig bleibt. Beim Zufügen von selbst so viel Wasser, dass 220 Vol. desselben auf 1 Vol. Butyrin kommen, bildet die Flüssigkeit noch eine Emulsion; erst bei dem 900fachen Wasser ist die Flüssigkeit fast ganz durchsichtig, aber doch keine vollständige Lösung; es entsteht also zuerst eine Lösung des Wassers in Butyrin; bei überschüssigem Wasser bleibt dieses natürlich ungelöst, und löst seinerseits das Fett nur schwierig auf.

Durch Alkalien wird das Monobutyrin leicht verseift; unter Einfluss von pankreatischem Saft zersetzt es sich bei gelinder Wärme sehr bald und fast vollständig in Buttersäure und Glycerin. Speichel wirkt nicht merkbar zersetzend darauf.

Bibutyrin.

Formel: $C_{22}H_{22}O_{12}$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_6O_4\\2.C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$. Es enthält danach die Elemente von 2 Aeq. Buttersäurehydrat und 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von nur 2 Aeq. Wasser, statt dass sonst bei den zweisäurigen Fetten 4 Aeq. Wasser abgeschieden sind; es ist daher wohl möglich, dass das Fett im reinen Zustande $C_{22}H_{20}O_{10}$ ist. Eine früher von Berthelot als Butyridin bezeichnete Verbindung erwies sich später als Bibutyrin.

Dieses Fett wird erhalten, indem man 1 Thl. Glycerin mit 4 Thln. Buttersäurehydrat, oder wenn man wässerige Buttersäure mit Glycerin einige Stunden lang auf 200° C. erhitzt, oder endlich, wenn reine Säure mit überschüssigem Glycerin 15 Stunden lang auf 275°C. erhitzt wird. Die Masse wird in der beim Monobutyrin angegebenen Weise gereinigt. Das Bibutyrin ist ein neutrales Oel von eigenthümlichem Geruch, sein specifisches Gewicht ist 1,082 bis 1,084 bei 17° C.; es ist ziemlich dünnflüssig, wird bei — 40° C. dickflüssig, aber nicht fest; es ist neutral, wird aber an der Luft bald sauer; es löst sich in einem gleichen Volumen Wasser, auf Zusatz von noch 1 bis 3 Thln. Wasser scheidet es sich vollständig wieder ab, mit 150 bis 200 Vol. Wasser giebt es eine klare Flüssigkeit. In Alkohol und Aether ist es vollkommen löslich. Bei 320° C. destillirt ein grosser Theil des Bibutyrins ohne merkbare Zersetzung über; wird es vollständig überdestillirt, so zersetzt ein grosser Theil sich unter Bildung von Acroleïn. Wasser zerlegt es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, damit auf 220° C. erhitzt zerfällt der grösste Theil in Säure und Glycerin, mit Alkohol und Salzsäure erhitzt giebt es buttersaures Aethyl und Glycerin, wässeriges Ammoniak verwandelt es in Butyramid. Wässeriges Kali und Baryt verseifen es leicht.

Tributyrin.

Formel: $C_{30}H_{26}O_{12}$ oder $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ 3 . C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Es entsteht durch Vereinigung von 3 Aeq. Buttersäure und 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser: $3 C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 = C_{30}H_{26}O_{12} + 6 HO$.

Es ist dargestellt, indem 1 Thl. Bibutyrin mit 10 bis 15 Thln. Buttersäure vier Stunden lang auf 240° C. erhitzt und das Product in der angegebenen Weise gereinigt wird.

Das Tributyrin ist ein öliger Körper von ähnlichem Geruche wie die anderen Butterfette, zuerst scharf, hinterher bitter schmeckend; es hat ein specifisches Gewicht von 1,056 bei 8° C.; es löst sich nicht in Wasser und sehr wenig in wässerigem Weingeist, leichter in reinem Alkohol oder Aether. Es zeigt sonst dieselben Eigenschaften wie die anderen Butyrine. *Fe.*

Butyrit nennt Berthelot[1]) eine Verbindung, welche, nach ihm, aus Buttersäure und Mannit entsteht, ähnlich wie das Butyrin aus Buttersäure und Glycerin. Eine Beschreibung der Verbindung ist noch nicht gegeben.

Butyrit ist seinen Eigenschaften nach das in irländischen Torfmooren vorkommende Erdharz, die Bogbutter genannt (s. d. Bd. S. 253).

Butyrochlorhydrin. Pelouze bemerkte, dass bei Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin und Buttersäure ein Butyrin erhalten wird, welches aber auch immer noch auf Salzsäure reagirt; Berthelot[2]) giebt an, dass das so erhaltene Product ein Butyrochlor-

---

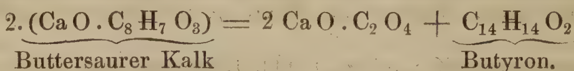
[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 688; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 139. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 303.

hydrin ist, d. i. ein Chlorhydrin, $C_6 H_7 Cl O_4$, oder Bichlorhydrin, $C_6 H_6 Cl_2 O_2$, in welchem 1 Aeq. Butyryl, $C_8 H_7 O_2$, an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff getreten ist. Berthelot erhielt in der angegebenen Weise ein dünnflüssiges neutrales Oel von ätherartigem Geruch, welches, nach ihm, ein Gemenge ist von Butyrochlorhydrin, $\left.\begin{matrix} C_6 H_6 Cl O_4 \\ C_8 H_7 O_2 \end{matrix}\right\}$, und Butyrobichlorhydrin, $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 Cl_2 O_2 \\ C_8 H_7 O_2 \end{matrix}\right\}$; die beiden Körper von einander zu trennen, oder sie einzeln darzustellen, gelang nicht; es bleibt daher die eigentliche Zusammensetzung noch dahin gestellt. *Fe.*

Butyrolimnodsäure (butyro-limnodic acid), **Buttersumpfsäure** s. bei **Bogbutter** (s. d. Bd. S. 253).

Butyron, Propyl-Butyrylür; Trityl-Butyrylür. Der dem Aceton, Propion u. s. w. homologe Keton der Buttersäure. Empirische Formel $C_7 H_7 O$, richtiger $C_{14} H_{14} O_2$. Die rationelle Formel ist wohl $C_8 H_7 O_2 . C_6 H_7$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ C_6 H_7 \end{matrix}\right\}$, d. i. Propylbutyryl, eine Verbindung beider Radicale, oder Butyral $C_8 H_7 O_2 . H$, in welchem H durch $C_6 H_7$ (Propyl) ersetzt ist, $= C_8 H_7 (C_6 H_7) O_2$.

Das Butyron ist (1844) von Chancel[1]) entdeckt, vielleicht war es schon früher von Chevreul dargestellt, aber nicht näher untersucht. Es ist ein Zersetzungsproduct der Buttersäure, und bildet sich bei der trockenen Destillation von buttersaurem Kalk oder anderen buttersauren Salzen, wobei die Buttersäure zerfällt in Kohlensäure und Butyron:



$$2 . \underbrace{(CaO . C_8 H_7 O_3)}_{\text{Buttersaurer Kalk}} = 2\, CaO . C_2 O_4 + \underbrace{C_{14} H_{14} O_2}_{\text{Butyron.}}$$

Daneben gehen aber leicht noch andere Zersetzungen vor sich; theils zerfällt ein Theil Butyron durch Einwirkung höherer Temperatur oder anderer Substanzen, so dass das Destillat immer ein Gemenge verschiedener flüchtiger Producte ist, die theils flüchtiger theils weniger flüchtig sind als das Butyron (s. buttersauren Kalk unter buttersauren Salzen S. 574). Um das Butyron leicht rein zu erhalten, ist es zweckmässig, nur einige Gramm trockenen buttersauren Kalk auf einmal zu erhitzen und die Temperatur nicht mehr als nöthig zu steigern; hier bildet sich fast reines Butyron, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt. Wurden grössere Mengen buttersaurer Kalk auf einmal erhitzt, so enthält das Destillat (42 bis 43 Thle. von 100 buttersaurem Kalk) neben Butyron verschiedene andere Verbindungen, von denen es theils durch Behandlung mit zweifach-schwefligsaurem Alkali, theils durch wiederholte fractionirte Destillation getrennt werden kann, indem man das zwischen 140° und 145° C. Uebergehende jedes Mal gesondert auffängt, bis der Siedepunkt constant ist.

Das reine Butyron ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack; es hat ein specif. Gewicht von 0,83, wird in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether fest, und siedet bei 140° bis 145° C. (nahe 145° C., Friedel), und hat

---

[1]) Compt. rend. T. XVIII, p. 1023; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 146; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 296; Pharm. Centralbl. 1845, S. 62 u. 266.

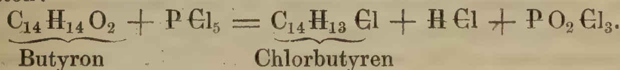
eine Dampfdichte von 4,0. Es löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol; es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Es verbindet sich nicht mit Ammoniak, bildet aber mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen (Limpricht).

Das Butyron absorbirt an der Luft schnell und reichlich Sauerstoff, ohne sich zu färben. Krystallisirte Chromsäure zersetzt es sogleich unter Entzündung.

Beim Mischen von Butyron mit seinem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure bildet es eine auf der Säure schwimmende Schicht, die sich zuerst roth, dann grün färbt; beim gelinden Erwärmen tritt sehr schnell und plötzlich eine lebhafte Reaction ein, wobei sich in reichlicher Menge salpetrige Säure und Kohlensäure entwickeln; wenn die Temperatur nicht in Folge der zu heftigen Reaction zu hoch gestiegen ist, so enthält die Flüssigkeit jetzt hauptsächlich zwei Producte, ein leichtes und ein schweres. Das leichtere, auf der Säure schwimmende und darin unlösliche Product ist eine bei 125° C. siedende Flüssigkeit, welche der weiteren Einwirkung der Salpetersäure vollständig widersteht, und dem Buttersäureäthyläther ähnlich riecht; es hat die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_4$, und ist also einfach entstanden durch Oxydation von Butyron, $C_{14}H_{14}O_2$, mittelst Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff. Diese Flüssigkeit ist wahrscheinlich buttersaures Propyloxyd, $C_6H_7O . C_8H_7O_3$, entstanden indem das Butyryl wie das Propyl des Butyrons $(C_8H_7O_2 . C_6H_7)$ Sauerstoff aufnahmen.

Aus der unter dem Butterpropyläther befindlichen sauren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser, eine gelbe Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch und süssem Geschmack ab, eine Nitroverbindung, welche von Chancel für Nitrobuttersäure sonst auch für eine Nitrobutyronverbindung gehalten, und als Butyronitrinsäure, Butyronsalpetersäure oder butyronsalpetrige Säure bezeichnet wird; späteren Untersuchungen von Chancel und Laurent[1]) zufolge ist es Nitropropionsäure (Nitrometacetonsäure) $C_6H_5(NO_4)O_4$, entstanden hier aus dem Butyryl durch Oxydation neben Kohlensäure.

Wird Phosphorperchlorid wiederholt mit Butyron destillirt, so bildet sich eine chlorhaltende Verbindung, $C_{14}H_{13}Cl$, Chlorbutyren, nach Chancel; sie entsteht hier neben Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff:



$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Butyron}} + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_{13}Cl}_{\text{Chlorbutyren}} + HCl + PO_2Cl_3.$$

Das Chlorbutyren ist farblos, von durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, unlöslich darin, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich, es siedet bei 116° C.; es ist brennbar, und brennt mit grün gesäumter Flamme; seine weingeistige Lösung wird von Silbersalz nicht getrübt.

Abkömmlinge des Butyrons.

Wie früher (S. 574 u. 606) erwähnt, finden sich unter den Destillationsproducten des buttersauren Kalks einige weniger flüchtige Verbindungen, welche als Butyron angesehen werden können, in welchen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist; sie finden sich in dem Theil des rohen

---

[1]) Compt. rend. T. XXV, p. 883; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 331.

Destillationsproducts, welches zwischen 150° und 230° C. übergeht, und lassen sich durch wiederholte fractionirte Destillation trennen (Limpricht[1]).

Butyl-Butyron, Butyl-Oenanthol: $C_{22}H_{22}O_2$ oder $C_{14}H_{13}(C_8H_9)O_2$. Eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, angenehm ätherartig, aber schwächer als die nachstehende Verbindung riechend; sie erstarrt bei + 12° C. zu grossen farblosen Blättchen, hat bei 20° C. ein specif. Gewicht = 0,828, ist nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether löslich, und siedet bei 222° C. Beim Erwärmen mit Salpetersäure findet eine heftige Reaction statt, indem sich hier Säuren, wahrscheinlich Buttersäure und Oenanthylsäure, bilden.

Methyl-Butyron, Methyl-Oenanthol: $C_{16}H_{16}O_2$, oder $C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2$. Eine farblose Flüssigkeit von angenehmen ätherartigem Geruch, von 0,827 specif. Gewicht bei 16° C.; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und siedet bei 180° C.

Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch zersetzend auf das Methylbutyron ein, indem sich durch Oxydation Oenanthsäure, $C_{14}H_{14}O_4$, bildet; ob vielleicht zugleich Ameisensäure entsteht, ist nicht ermittelt. Jodphosphor verändert das Methylbutyron nicht; Natrium zersetzt es beim schwachen Erwärmen unter Entwickelung von Wasserstoffgas; zugleich bildet sich eine beim Erkalten festwerdende Masse, die mit Jodäthyl zusammengebracht sich stark erhitzt. *Fe.*

Butyronitril. Cyanmetacetyl; Cyanpropyl; Cyantrityl; Cyanwasserstoff-Metaceten. Dieses Nitril wurde von Dumas, Malaguti und Leblanc 1847 entdeckt[2]). Empirische Formel: C_8H_7N. Rationelle Formel $C_6H_7 . Cy$ oder $C_6H_6 . HCy$ (nach Dumas). Es bildet sich bei der Destillation von trockenem buttersauren Ammoniak oder Butyramid, indem man die Dämpfe derselben über glühenden Baryt oder Kalk oder mit wasserfreier Phosphorsäure zusammenbringt. Es entsteht auch bei Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Butyramid direct (Cahours), oder bei Behandlung des Productes mit Wasser (Henke. Vergl. Butyramid S. 602).

Das Butyronitril wird in der angegebenen Weise dargestellt, indem man dem buttersauren Ammoniak oder Butyramid Wasser entzieht. Oder man stellt es unmittelbar aus Propylalkohol dar, in analoger Weise wie Cyanäthyl aus Aethylalkohol (s. Bd. I, S. 299).

Das Butyronitril ist ein flüssiges Oel von angenehmen, dem des Bittermandelöls ähnlichem Geruch. Es hat bei 12°,5 C. ein specifisches Gewicht von 0,795, und siedet bei 118°,5 C. Eine Verbindung mit Phosphorchlorür (das Cyanpropyl-Phosphorchlorür) $C_8H_7N . PCl_3$, wird durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Butyramid erhalten; sie zerfällt aber durch Wasser sogleich unter Abscheidung von Butyronitril (s. d. A. S. 602).

Durch kochende Kalilauge wird das Butyronitril zersetzt, es bildet sich buttersaures Kali und Ammoniak entweicht. Kalium zersetzt das Butyronitril in der Hitze, es bildet sich Cyankalium und ein Gemenge von Wasserstoff mit einem Kohlenwasserstoff, der nicht näher untersucht ist. *Fe.*

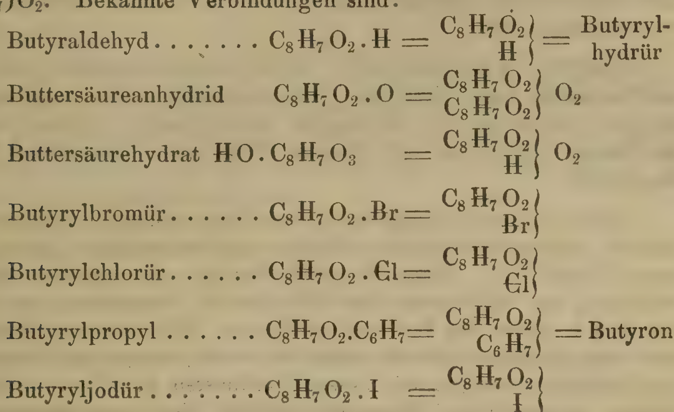
[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 183. — [2]) Comptes rendus de l'acad., T. XXV, p. 442 u. 658; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 384; Pharm. Centralbl. 1848, S. 122; Jahresber. f. 1847/48, S. 594.

Butyronitrinsäure, Butyronsalpetersäure, Butyronsalpetrige Säure. Mit diesen verschiedenen Namen hat man das aus Butyron durch Einwirkung von Salpetersäure entstehende Product bezeichnet (s. unter Butyron S. 607).

Butyrum antimonii ward der Consistenz und Schmelzbarkeit wegen das Antimonchlorid genannt; aus gleicher Ursache bezeichnet man andere Chloride als Metallbutter, so das *Butyrum stanni*, *B. zinci* (s. die einzeln. Art.).

Butyrureïd s. Butyrylharnstoff.

Butyryl, Buteryl, Trityl- oder Propyl-Formyl. Das in der Buttersäure enthaltene Sauerstoff haltende Radical $C_8H_7O_2$ oder $C_2(C_6H_7)O_2$. Bekannte Verbindungen sind:



Butyraldehyd	$C_8H_7O_2 . H$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$ = Butyrylhydrür
Buttersäureanhydrid	$C_8H_7O_2 . O$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\} O_2$
Buttersäurehydrat	$HO . C_8H_7O_3$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$
Butyrylbromür	$C_8H_7O_2 . Br$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\Br\end{matrix}\right\}$
Butyrylchlorür	$C_8H_7O_2 . Cl$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$
Butyrylpropyl	$C_8H_7O_2 . C_6H_7$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_6H_7\end{matrix}\right\}$ = Butyron
Butyryljodür	$C_8H_7O_2 . I$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\I\end{matrix}\right\}$

Als Butyryl wird auch wohl der in der Buttersäure enthaltene Kohlenwasserstoff, C_8H_7, bezeichnet; Frankland benannte das Radical C_6H_7 so.

Butyryl-Aethylür s. unter Butyral S. 599.

Butyrylbromür, $C_8H_7O_2 . Br$, ist durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Buttersäure dargestellt (s. Buttersäure, Verwandlungen S. 569).

Butyrylchlorür, $C_8H_7O_2 . Cl$, entsteht bei Einwirkung von Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphorperchlorid auf Buttersäure (s. d. Art. Verwandlungen S. 569).

Butyrylharnstoff, Butyrureïd. Ein gepaarter Harnstoff, von Zinin[1]) und Moldenhauer[2]) dargestellt, Formel: $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_2(H_3 . C_8H_7O_2)N_2O_2$, also Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$), in welchem 1 Aeq. Butyryl ($C_8H_7O_2$) 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt. Es entsteht bei Einwirkung von Chlorbutyryl auf Harnstoff, lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in

[1]) Petersb. Acad. Bull. T. XII, p. 281; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 365. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 100.

kleinen Krystallschuppen, aus der weingeistigen Lösung in dünnen, länglichen, glänzenden, rhombischen Blättchen; es ist geruchlos und geschmacklos, schmilzt bei 176° C., wird bei höherer Temperatur zersetzt. Die wässerige Lösung wird durch Oxalsäure, Salpetersäure und salpetersaures Quecksilberoxyd nicht gefällt. *Fe.*

Butyryljodür, $C_8H_7O_2 . I$, entsteht bei der Destillation von buttersaurem Kali mit Jodphosphor, es ist eine bräunliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, zwischen 146° und 148° C. siedend (Cahours).

Butyryl-Methylür s. unter Butyral S. 599.

Butyryloxydhydrat. Wenn man die Aldehyde (s. d. Art.) als Oxydhydrate von Alkoholradicalen ansieht und den Kohlenwasserstoff C_8H_7 als Butyryl bezeichnet, so ist das Butyraldehyd von Guckelberger Butyryloxydhydrat, $C_8H_7 . O . HO$. Löwig giebt diesen Namen dem Butyral von Chancel, dessen rationelle Zusammensetzung nicht weiter bekannt ist.

Butyrylwasserstoff. Die Wasserstoffverbindung des Sauerstoff haltenden Butyryls ($C_8H_7O_2$) ist das Butyrylaldehyd von Guckelberger, vielleicht auch das Butyral von Chancel. Nimmt man C_8H_7 als Butyryl an, so ist das Butylen C_8H_8 oder C_8H_7H der Butyrylwasserstoff.

Buxin ist der Name eines noch nicht gehörig untersuchten Alkaloids, welches sich in allen Theilen des Buchsbaums (*Buxus sempervirens*) finden soll. Nach Fauré[1]) bereitet man dasselbe durch Erschöpfung der Buchsbaumrinde mit Alkohol, Verdunsten der Flüssigkeit und Auflösen des Extracts in Wasser. Die wässerige Flüssigkeit wird mit Magnesia gekocht und der dabei entstandene Niederschlag mit Alkohol erschöpft, bei dessen Verdunsten das Buxin als dunkelbraune, durchsichtige Masse zurückbleibt, die durch Blutlaugenkohle entfärbt wird, aber nicht krystallisirt. Nach Couërbe[2]) soll es krystallisirt erhalten werden, wenn man das schwefelsaure Salz mit Salpetersäure behandelt, wodurch ein beigemengtes Harz zerstört oder unlöslich gemacht wird. Aus dem so gereinigten Salz schlägt man es nachher nieder.

Trommsdorff[3]) hat aus den Buchsbaumblättern eine Substanz dargestellt, welche mit Fauré's Buxin wahrscheinlich identisch ist, obgleich einzelne Angaben beider über die Eigenschaften abweichen, was aber wohl in der Unreinheit des Körpers seinen Grund hat.

Das Buxin schmeckt bitter und erregt Niesen, es bläut geröthetes Lackmuspapier, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich leicht in Alkohol, schwierig in Aether. Von Salpetersäure wird es zersetzt; die Alkalien lösen es nicht. Mit den Säuren bildet es Salze, welche bitterer schmecken, als die Base für sich; das schwefelsaure Salz soll krystallinische Wärzchen geben; in den Lösungen der Salze bringen Alkalien einen gelatinösen Niederschlag hervor. *Fe.*

Byssolith werden die feinen haarförmigen Krystalle des

---

[1]) Journ. de pharm. T. XVI, p. 428. — [2]) Journ. de pharm. Janv. 1834, p. 51. — [3]) Dessen Neues Journ. Bd. XXV [2.], S. 66.

Strahlsteins genannt, welche grünlich oder gelb, seidenglänzend und durchscheinend sind und aufgewachsen vorkommen, wie am St. Gotthard und in Tirol. Die Kryställchen lassen deutlich durch Messung mit dem Reflexionsgoniometer die Winkel des Strahlsteins finden, wenn sie etwas dicker sind[1]. *K.*

Byssus mytili. Der Haarbüschel, womit sich die Miesmuschel (*Mytilus edulis*) an andere Körper befestigt, besteht, nach Scharling[2], aus einer sehr wenig Fett enthaltenden, der Hornsubstanz ähnlichen Masse. Sie enthält nach Lavini[3] die im Meerwasser vorkommenden Salze.

Bytownit von Bytown in Ober-Canada, derb, krystallinisch-körnig, im Bruche splittrig, licht bläulich grau, glasglänzend, durchscheinend, mit der Härte = 6,0 und dem specif. Gewichte = 2,80, vor dem Löthrohre weiss werdend, ohne zu schmelzen, enthält, nach Thomson[4], 47,57 Kieselsäure, 29,65 Thonerde, 9,06 Kalk, 7,6 Natron, 3,57 Eisenoxydul, 0,2 Talkerde. T. S. Hunt[5] hält das Mineral für Anorthit und fand die Mengen der Bestandtheile etwas abweichend von obigen, zwei schiefwinklige Spaltungsrichtungen, das specif. Gewicht = 2,73. Ein ähnliches Mineral findet sich, nach ihm, auch bei Perth. Da die derben Massen jedenfalls ein Gemenge darstellen, so lässt es sich nicht entscheiden, inwieweit die Annahme, dass das Mineral zum Anorthit gehöre, gerechtfertigt sei. *K.*

C.

Cabbagiin hat man auch das im Kohlbaum (*Geoffraga inermis*) von Hüttenschmidt entdeckte, noch unvollständig untersuchte Jamaicin genannt (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 8).

Cabocle. Ein in der Provinz Bahia im Demant führenden Sande vorkommendes Mineral, nach Damour im Aussehen dem rothen Jaspis oder Felsit ähnlich. Specif. Gewicht 3,14 bis 3,19, es ritzt das Glas schwach, ist vor dem Löthrohr unschmelzbar und wird weiss, in warmer concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit Hinterlassung eines weissen erdigen Rückstandes, der sich beim stärkeren Erhitzen in der Säure löst, auf Zusatz von Wasser sich wieder niederschlägt. Damour[6] fand in dem dichten rothen Mineral Phosphorsäure, Thonerde, Kalk, Baryt, Eisenoxydul und Wasser. *K.*

Cacaobohnen nennt man die Samen verschiedener Arten von *Theobroma*, als, *Th. Cacao*, *Th. bicolor*, *Th. Gujanense*, *Th. speciosum*, *Th. subincanum*, *Th. sylvestre*, u. s. w. Bäume, welche in Südamerika und auf den Westindischen Inseln heimisch sind und zu der Familie der Büttneriaceen gehören. Man kennt im Handel eine Menge Sorten von Cacaobohnen, die sich durch Grösse, Gestalt, Farbe, Geschmack

---

[1]) Kenngott's Uebers. 1844—49, S. 144. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 48. — [3]) Journ. de chim. médical. (1836). T. XII, p. 124. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 489. — [5]) Philos. Mag. Vol. I, p. 324. — [6]) L'Instit. T. XXI, p. 78; v. Leonhard, Jahrb. d. Min. 1858, S. 819.

und sonstige Eigenschaften unterscheiden. Dieser Unterschied ist theils durch die Species und klimatische Einflüsse bedingt, theils wird er wohl durch die Behandlung veranlasst, welcher man die Cacaobohnen unterwirft, ehe sie in den Handel gelangen. Entweder werden sie nämlich ohne Weiteres an der Sonne getrocknet, z. B. der Brasil-Cacao, oder man befreit sie von der pulpösen weichen Masse, wovon sie in der Frucht umgeben sind, dadurch, dass man sie in Haufen zusammenschüttet oder in die Erde vergräbt, wobei sie »rotten«, d. h. in eine Art Gährung gerathen, die den Geschmack modificiren und ihnen die Keimkraft nehmen soll. Zu den gerotteten Cacaosorten gehört unter anderen die Guajaquilsorte. Man erkennt sie schon äusserlich meist an einem dünnen, erdigen, öfters feine Glimmerblättchen enthaltenden Ueberzuge.

Nach Mitscherlich[1]) findet das Rotten nur bei den von cultivirten Bäumen genommenen Cacaobohnen statt, nicht mit denen von wildgewachsenen. Man zerschneidet die Früchte der Länge nach und entfernt das an dem Samen haftende Muss entweder blos mit den Händen, oder durch Reiben auf einem Siebe. Die abfliessende weiche Masse schmeckt schleimig säuerlich und giebt durch Gährung ein weingeistiges Getränk. Die Indianer essen die Masse theils so wie sie ist, theils den davon abgepressten klebrigen Saft. Die Schalen der Früchte werden verbrannt, die zurückbleibende Asche dient zur Seifenfabrication.

Die so oberflächlich vom Muss befreiten Samen werden nun am Tage auf Sand gelegt und an der Sonne getrocknet, für die Nacht aber in einem Schuppen unter einer Bedeckung von Blättern aufgehäuft, worauf unter starker Erwärmung eine lebhafte Gährung eintritt. Mit diesen Operationen wird fortgefahren, bis die Bohnen trocken sind, da das aber, zum Nachtheile derselben, durch schlechtes Wetter sehr verzögert werden kann, so trocknet man letztere auch wohl mittelst künstlicher Wärme in wohl gelüfteten Räumen. In einigen Gegenden lässt man die Bohnen in grossen Fässern gähren, welche mehrere Tage in die Erde vergraben bleiben, wobei der Gährungsprocess nicht selten zu stark wird. Das Austrocknen geschieht nachher an der Sonne. Durch die Gährung verlieren die Bohnen ihre Keimfähigkeit und den herben, bitteren Geschmack, sie werden zugleich dunkler. Die wildwachsenden werden ohne alle Sorgfalt möglichst rasch getrocknet. Der Gewichtsverlust durch das Trocknen beträgt 45 bis 50 Proc.

Die Cacaobohnen sind ein wichtiges Nahrungsmittel in Form der bekannten Chocolade. Zu diesem Zwecke werden sie schwach geröstet, von der äusseren Schale befreit, unter Erwärmung zu einem feinen Brei zerrieben und dann häufig mit Zucker und Gewürz vermischt. Beim Erkalten wird die Masse hart.

Nach Schrader enthalten die Cacaobohnen fettes Oel und Pflanzeneiweiss, ausserdem einen rothbraunen Extractivstoff, welcher Eisenoxydsalze mit grüner Farbe niederschlägt. Nach Lampadius[2]) beträgt die Schale der Cacaobohne 11,3 Proc. von ihrem Gewicht. Dieselbe liefert mit Wasser ein schleimiges Extract. Aus dem braunen unlöslichen Rückstande zieht Kali eine apothemartige Substanz aus.

[1]) Der Cacao u. d. Chocolade v. A. Mitscherlich. Berlin 1859. Hirschwald.
[2]) Journ. f. techn. Chem. Bd. II, S. 137 u. 518.

Sie giebt 5,6 Procent Asche, welche viel kohlensaures Kali, wenig phosphorsauren Kalk und Kieselsäure enthält.

In den Kernen fanden Lampadius (I.), Boussingault (II.) und Payen (III.) folgende Bestandtheile:

	I.	II.	III.
Fett	53,1	44	52
Eiweiss	16,7	20	20
Stärkmehl	10,9	—	10
Gummi	7,7	6	—
Farbstoff	2,0	—	—
Faser	0,9	13	2
Wasser	5,3	11	10
Theobromin	—	2	2
Asche	—	4	4

Die Asche betrug 2 Proc., nach Zedeler 3,6 Proc. und besteht grösstentheils aus phosphorsauren Salzen (s. S. 615).

Woskresensky[1]) hat später in den Cacaobohnen ein Alkaloid, das Theobromin, entdeckt (vergl. d. Art.). Nach Bley soll davon auch etwas in den Schalen enthalten sein.

Poirier[2]) bestimmte den Fettgehalt mehrerer Sorten von Cacao, indem er sie in fein gepulvertem Zustande mit Aether erschöpfte und den Rückstand wog, welcher nach Verdunstung des Aethers blieb. Er fand in 100 Theilen Cacaobohnen an Fett:

	Caracas.	Martinique.	Haiti.	Maragnan.	Trinidad.
1.	40	38	50	52	46
2.	53	40	50	48	41
3.	56	50	59	54	44
4.	45	50	50	49	47

Neuerdings haben Tuchen[3]) (s. folgde. S. 1 bis 6) und Mitscherlich (7 bis 8) die Cacaobohnen untersucht. Letzterer fand bei der mikroskopischen Untersuchung in den Zellen der feinen Samenhaut, welche unter der Schale sich befindet, und in den Falten des aus zwei Samenlappen bestehenden Kerns Theobrominkrystalle, in einzelnen zeigt sich auch oxalsaurer Kalk. Die Zellen der Samenlappen selbst sind theilweise mit einem Pigment gefüllt, welches bei den gerotteten Bohnen meist trübe rothbraun, bei den ungerotteten klar durchscheinend violett, zuweilen auch carmoisinroth oder dunkelblau ist. Hierdurch lassen sich diese von jenen unterscheiden. Durch Kochen mit Natronlauge wird das Pigment völlig farblos, dagegen sieht man viele Zellen nun mehr mit Oeltropfen gefüllt, die auch schon durch Kochen mit blossem Wasser sichtbar werden. Durch Jod in Jodkalium gelöst, lässt sich die Stärke in vielen Zellen unzweifelhaft erkennen. Die Körnchen derselben sind von eigenthümlicher Gestalt, verschieden von denen der Cerealien und Leguminosen, und dadurch ist man im Stande, eine Vermischung von dem Mehl der letzteren zur Chocolade zu erkennen. Proteinsubstanzen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 125; ebendas. Bd. LXI, S. 335.
[2]) Journ. de chim. méd. T. IV [2.], p. 257; Pharm. Centralbl. 1856, S. 426.
[3]) Inaugural-Dissert. Göttingen 1857; Canstatt's Jahresber. 1858, S. 67; Jahresber. von Kopp u. Will 1857, S. 53.

lassen sich mittelst der gewöhnlichen Reagentien unter dem Mikroskope nicht erkennen, weil die dadurch hervorgebrachte Färbung zu schwach ist, lässt man aber zerschnittene Cacaobohnen in einem mit Alaun versetzten Auszuge von Fernambukholz liegen, so färben sich die Oberflächen bald intensiv blau.

	1. Guajaquil.	2. Surinam.	3. Caracas.	4. Para.	5. Maragnan.	6. Trinidad.	7. Guajaquil.	8. Caracas.
Theobromin .	0,63	0,56	0,55	0,66	0,38	0,48	1,2 bis 1,5	—
Cacaoroth . .	4,56	6,61	6,18	6,18	6,56	6,22	3,5 bis 5	—
Cacaofett . .	36,38	36,97	35,08	34,48	38,25	36,42	45 bis 49	46 bis 49
Kleber . . .	2,96	3,20	3,21	2,99	3,13	3,15	13 bis 18	—
Stärke . . .	0,53	0,55	0,62	0,28	0,72	0,51	14 bis 18	13,5 bis 17
Schleim . . .	1,58	0,69	1,19	0,78	0,63	0,61	—	—
Exstractivstoff	3,44	4,18	6,22	6,62	3,32	5,48	—	—
Huminsäure .	8,57	7,25	9,28	8,63	8,03	9,25	—	—
Zellstoff . . .	30,50	30,00	28,66	30,21	29,77	29,86	5,8	—
Asche	3,03	3,00	2,91	3,00	2,92	2,98	3,5	—
Wasser . . .	6,20	6,01	5,58	5,55	5,48	4,88	5,6 bis 6,3	—
Stärkezucker .	—	—	—	—	—	—	0,34	—
Rohrzucker .	—	—	—	—	—	—	0,26	—

Was den Stärkegehalt der Cacaobohnen betrifft, so ist derselbe von Delcher und Chevallier einst ganz geleugnet. Es ist in sofern von Wichtigkeit, ihre Gegenwart zu constatiren, als es sich um eine mögliche Verfälschung der aus den Cacaobohnen bereiteten Chocolade mit Mehl oder Stärke handelt. Buchner suchte zu zeigen, dass man in der wässerigen Abkochung der mit Aether vom Fett befreiten Chocolade deshalb die Stärke durch Jod nicht auffinden könne, weil sie als Kleister, mit Schleim und Eiweiss gemengt, auf dem Filter bleibe. Um sie nachzuweisen, soll man, nach Poirier, die Cacaomasse mit Aether von Fett und mit Alkohol von Zucker befreien und dann mit Wasser auskochen, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden. Ohne diesen Zusatz erhalte man keine Reaction mit Jod, und wenn sich etwas der Art zeige, so rühre dies nicht von Stärke, sondern von dem Farbstoff des Cacao her.

Nach Mitscherlich lässt sich die Stärke ausser durch das Mikroskop auch auf chemischem Wege leicht dadurch erkennen, dass man die fein zerriebenen Bohnen mit Wasser schlämmt, aus welchem sie sich absetzt. Ihre Menge wird bestimmt durch den Polarisationsapparat, nachdem sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker verwandelt ist; die Schwefelsäure wurde durch kohlensaures Blei, der Farbstoff durch Thierkohle aus der Flüssigkeit entfernt.

Zur Bestimmung des Zuckergehalts wurde ein wässeriger Auszug der Bohnen bereitet, dieser mit Kohle entfärbt und eingedampft. Dabei schied sich Stärke aus, Alkohol schlug phosphorsauren Kalk nieder. Das Filtrat wurde der Trommer'schen Probe unterworfen. Die von dem zuerst erhaltenen Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gekocht, um etwa vorhandenen Rohrzucker zu verwandeln, und gab nun nochmals einen Niederschlag mit der Kupferprobe.

Die Cellulose blieb zurück, nachdem die Bohnen mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann mit verdünnter Natronlauge und endlich mit Aether ausgezogen worden.

Die Menge der Proteïnsubstanz wurde durch Bestimmung des

Stickstoffgehalts, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, oder durch Glühen mit Natron-Kalk als Ammoniak, ermittelt. Für den Stickstoffgehalt des Theobromins, welches anderweitig bestimmt war, wurde ein entsprechender Abzug gemacht. Die Reactionen auf gelöstes Eiweiss in dem mit kaltem Wasser bereiteten Auszuge mittelst Salpetersäure, Gerbsäure und Kochen geben ein unbedeutendes Resultat. Ebensowenig zeigte sich mit Essigsäure ein Niederschlag von Käsestoff. Wahrscheinlich findet sich das Eiweiss coagulirt in den Bohnen; es lässt sich durch verdünnte Kalilauge ausziehen.

Das Pigment der Cacaobohnen ist in dem frischen Samen noch nicht enthalten, sondern bildet sich erst später in ähnlicher Weise wie etwa das Chinaroth und andere Pflanzenpigmente. Der concentrirte wässerige Auszug von Bahiabohnen ist violett, Alkalien färben ihn dunkler mit einem Stich ins Grüne, Säuren schön roth. Leimlösung, mit etwas Alaun versetzt, giebt damit einen reichlichen wenig gefärbten Niederschlag, ebenso Eiweisslösung, Eisenoxydsalze bringen eine schwarze Fällung hervor, andere Metalle meist auch gefärbte Präcipitate. Aus dem Bleiniederschlage erhält man das Pigment durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen. Man kann es auch vollkommen mit Essigsäure ausziehen. Die intensiv rothe Flüssigkeit wird mit Alkohol versetzt, welcher einen Niederschlag von stickstoffhaltigen Substanzen bewirkt, und wiederholt unter jedesmaligem Zusatz von Alkohol abgedampft.

Ihre Farbe verdanken die Cacaobohnen der Huminsäure und dem Cacaoroth, den Geschmack diesem und dem Theobromin. Es ist wahrscheinlich, dass sie auch etwas flüchtiges Oel enthalten, das ihnen Geruch giebt und beim Rösten zum Theil fortgeht.

Mitscherlich hat nicht angegeben, welche Veränderung die Bestandtheile der Cacaobohnen erleiden, wenn sie geröstet werden, er sagt nur, dass das dabei entweichende Wasser keinen merklichen Geruch habe, auch könne der Zucker derselben bei einer Temperatur von 100° bis 137° C., welche man in den Chocoladenfabriken gewöhnlich immer halte, nicht in Caramel übergehen, wohl aber scheint das flüchtige Aroma der Bohnen verändert zu werden, welches übrigens noch nicht für sich dargestellt ist. *Wp.*

Cacaobohnenasche. Nach Zedeler[1]) geben 100 Thle. bei 100° C. getrockneter Cacaobohnen 3,62 alkalisch reagirende Asche; diese besteht aus:

	Zedeler.	Letellier[2]).
Kali	37,1	33,4
Natron	1,2	—
Kalk	2,9	11,0
Magnesia	16,0	17,0
Schwefelsäure	1,5	4,5
Chlor	1,6	0,2
Phosphorsäure	39,6	29,6
Eisenoxyd	0,1	—
Kieselsäure	0,2	3,3
Kohlensäure	—	1,0

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 348. — [2]) Pelouze et Fremy Traité de chim. gener. T. VI. Paris 1857.

Cacaobutter, Cacaoöl, Cacaofett, *Butyrum cacao.* Die Cacaobohnen enthalten 40 bis 50 Proc. Fett (s. Cacaobohnen S. 613 und 614), was sich durch Ausziehen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff vollständig erhalten lässt; weniger vollständig erhält man es durch Auskochen mit Wasser oder durch Auspressen. Früher stellte man die Cacaobutter meistens so dar, dass man die zerkleinerten Cacaobohnen mit Wasser auskochte und das so erhaltene Fett durch Umschmelzen reinigte. Als besonders zweckmässig ist angegeben, dass man die gerösteten geschälten und feingepulverten Cacaobohnen den heissen Wasserdämpfen aussetzt, und das ganz durchfeuchtete Pulver zwischen heissen Platten auspresst; es wird angegeben, dass so bis 50 Proc. Cacaobutter erhalten seien. Nach einer anderen Vorschrift soll man die gerösteten Cacaobohnen in der Wärme sehr fein zerreiben, dann mit ihrem zehnfachen Gewicht kochendem Wasser mischen und auspressen. Das so erhaltene Oel lässt sich nach dem Erkalten leicht vom Wasser trennen und durch Umschmelzen mit Wasser reinigen. Der Zusatz von Wasser zu dem Cacaobrei hat den Zweck, die Ausbeute an Oel zu vergrössern, was als Vortheil angesehen werden konnte, so lange die Gewinnung des Fettes (für medicinische Zwecke) Hauptsache war, und die ausgepresste Cacaomasse keine Anwendung fand. Seit etwa 30 Jahren hat sich mehr und mehr die Anwendung der durch Pressen möglichst von Fett befreiten Cacaomasse (ausgepresste oder entölte Cacao, Cacaopulver) ausgebreitet, und die Cacaobutter wird in so grosser Masse als Nebenproduct gewonnen, dass sie keinen grösseren Werth hat als anderes Fett. Man zerreibt die gerösteten und geschälten Bohnen in passenden erwärmten Mörsern oder auf Reibsteinen, bis sie in eine homogene halbflüssige Masse verwandelt sind, die man dann in Tüchern in einer erwärmten Presse auspresst; man erhält hier etwa 30 Proc. Fett, was, wenn nöthig, durch Absetzenlassen oder Filtriren gereinigt wird.

Die Cacaobutter ist meistens blassgelb gefärbt, sie hat einen milden angenehmen Geschmack und einen schwachen Geruch nach Cacao, was von einem beigemengten flüchtigen Stoff herrührt, der aber nicht eine flüchtige Fettsäure liefert. Farbe und Geruch lassen sich dem Cacaofett durch Kochen mit Alkohol entziehen, und man erhält dann ein meistens geruchloses Fett. Die Cacaobutter hat ein specif. Gewicht von 0,91, ist ziemlich hart, schmilzt bei 29° bis 30° C., sie erstarrt bei etwa 25° C.; die älteren Angaben geben als Schmelzpunkt 50° C. an. Die Cacaobutter [1]) besteht hauptsächlich aus Stearin und Oleïn, sie enthält auch etwas Palmitin; nach Pelouze und Boudet giebt das Fett beim Umkrystallisiren aus Aether eine bei 29° C. krystallisirbare Verbindung von Stearin und Oleïn; A. Mitscherlich [2]) erhielt durch Umkrystallisiren aus Aether warzenförmige, ziemlich harte Krystalle, welche er Cacaostearin nennt, das nach dem Umschmelzen anfange bei 25° C. zu erstarren, wobei die Temperatur zuerst etwas sank, dann aber auf 31° C. wieder stieg; beim Verseifen gab dieses Fett eine bei 65° C. schmelzende Fettsäure (unreine Stearinsäure?) und Oelsäure.

Die Cacaobutter lässt sich mit Aetznatron leicht und vollständig verseifen und giebt eine harte weisse Seife; die darin enthaltenen Fett-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 45.
[2]) Der Cacao u. die Chocolade. Berl. 1859.

säuren sind nach den verschiedenen Untersuchungen[1]) vorwaltend Stearinsäure, daneben Oelsäure, in geringen Mengen Palmitinsäure (Specht und Gössmann); zugleich scheint aber eine Fettsäure von höherem Atomgewicht als die Stearinsäure vorhanden zu sein: $C_{38}H_{38}O_4$ oder $C_{40}H_{40}O_4$ (Fehling). Boussingault fand in der unverseiften Cacaobutter 75,4 Kohlenstoff, 11,9 Wasserstoff und 12,7 Sauerstoff.

Die Cacaobutter, besonders die durch Auspressen ohne Wasserzusatz gewonnene, zeichnet sich dadurch aus, dass sie sich viele Jahre lang aufbewahren lässt, ohne ranzig zu werden. Bei dem jetzigen niedrigen Preise dieses Fettes dürfte es daher eine häufigere Anwendung verdienen. *Fe.*

Cacaoöl, syn. Cacaobutter.

Cacaoroth nennt man den eigenthümlichen Farbstoff der Cacaobohnen (s. auch unter Cacao). Man erhält ihn, indem man dieselben mit Wasser oder schwachem Alkohol auskocht, das Decoct mit essigsaurem Blei fällt und den Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so gewonnene Auflösung des Cacaoroths schmeckt bitter und wird durch Eisenoxydsalze grün gefällt. Sie reagirt neutral, absorbirt aber beim Abdampfen Sauerstoff und fängt an sauer zu reagiren. Das Cacaoroth geht dabei in eine Art Gerbsäure über. Uebrigens zeigt dieselbe in den Abkochungen verschiedener Cacaosorten mit Reagentien gewisse Abweichungen.

	Guajaquil.	Surinam.	Caracas.
Farbe des Decocts	rothbraun	braunviolett	rothbraun
Fällung durch:			
Eisenoxydsalze	dunkelgrün	braungrün	desgl.
Eisenoxydulsalze	dunkelgrün	violett	schwarzgrün
Bleizucker	röthlich weiss	bläulich weiss	graugrün

	Para.	Maragnan.	Trinidad.
Farbe des Decocts	rothbraun	braunviolett	rothbraun
Fällung durch:			
Eisenoxydsalze	braungrün	desgl.	desgl.
Eisenoxydulsalze	graugrün	violett	graugrün
Bleizucker	weissgrau	bläulich weiss	weissgrau

Leim giebt keinen Niederschlag.

Auch die durch Oxydation aus dem Cacaoroth hervorgehenden Gerbsäuren zeigen Verschiedenheiten beim Fällen durch:

	Guajaquil.	Surinam.	Caracas.
Eisenoxydsalze	dunkelgrün	schwarzgrün	braungrün
Eisenoxydulsalze	dunkelgrün	grün	schwarzgrün
Bleizucker	blassröthlich	grünlich weiss	graugrün

	Guajaquil.	Surinam.	Caracas.
Kalkwasser	blassröthlich	gelbbraun	braungelb
Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia	röthlich weiss	schmutzig gelbbraun	schmutzig braun

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 56; Specht u. Gössmann, ebendas. Bd. XC, S. 226.

	Para.	Maragnan.	Trinidad.
Eisenoxydsalze	braungrün	schwarzgrün	braungrün
Eisenoxydulsalze	schwarzgrün	grün	graugrün
Bleizucker	graugrün	grünlich weiss	weissgrau
Kalkwasser	braungelb	gelbbraun	desgl.
Schwefelsaures Ammoniak-Magnesia	hellbraun	schmutzig braungelb	schmutzig gelb

Leim fällt sie alle.

Diese Abweichungen können indess daher rühren, dass in den Decocten, welche zu den Reactionen verwendet wurden, auch andere Stoffe aufgelöst waren.

Bei der Röstung, welcher man die Cacaobohnen vor ihrer Verwendung zu Chocolade unterwirft, scheint von den Bestandtheilen derselben hauptsächlich das Cacaoroth verändert zu werden; es bekommt den eigenthümlichen Geschmack der Chocolade, wird mehr oder weniger unlöslich und giebt, so weit es noch löslich ist, mit Eisensalzen und Bleizucker andere Reactionen als vorher. *Wp.*

Cacaostearin, Cacaotalg, s. unter Cacaobutter.

Cachalagua oder Cancha Lagua heisst in Südamerika die *Chironia chilensis* Willd., eine zu den Gentianeen gehörende Pflanze, welche, nach Bley[1]), Bitterstoff und Harz enthält.

Cacholong, Cacholonopal, Kascholong. Wasser haltende, mehr oder weniger reine Kieselerde, eine matte oder schimmernde bis perlmutterartig glänzende, undurchsichtige Varietät des Opal, meist gelblich weiss, auch bläulich bis röthlich weiss gefärbt, zuweilen schwarze dendritische Zeichnungen zeigend. Dieses in kugelförmigen stalaktitischen Gestalten derb eingesprengte und in Gangtrümmer wie andere Opale vorkommende Mineral hat dieselben Bestandtheile; Forchhammer[2]) fand im Cacholong von den Faroërn neben geringen Mengen fremder Substanzen 95,3 Kieselsäure und 3,5 Wasser. *K.*

Cachou. Mit diesem französischen Namen des Catechu wird im Handel namentlich das durch Schmelzen gereinigte Catechu bezeichnet (s. Catechu).

Cacothelin, Kakotelin. Zersetzungsproducte des Brucins durch Salpetersäure (s. Brucin d. Bd. S. 533).

Cactus. Die Blüthen vom *Cactus speciosus* enthalten verschiedene rothe Farbstoffe, die in Wasser alle löslich sind; werden die Blumenblätter mit Weingeist von 60 bis 70 Proc. extrahirt, so löst sich ein carminrother Farbstoff; werden die so ausgezogenen Blätter mit Aether-Weingeist behandelt, so löst sich ein scharlachrother Farbstoff (Vogel[3]). Nach Wittstein[4]) findet sich ein ähnlicher Farbstoff im *Cactus opuntia*.

Field[5]) hat die Asche von bei Chili wild wachsenden Cactus untersucht (er giebt nicht an, welche Species); 100 Thle. lufttrockene Pflanze

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. XXXVII, S. 85. — [2]) Poggend. Annal. Bd. XXXV, S. 381. — [3]) Annal. d. Pharm. Bd. V, S. 205. — [4]) Repertor. d. Pharm. Bd. LXXII, S. 1. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 382.

enthielten noch 85,1 Wasser und 14,9 Pflanzensubstanz; 100 Thle. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 16,8 Proc. Asche, darin auf 57,2 in Wasser lösliche, 42,8 in Wasser unlösliche Theile. In 100 Theilen Asche sind enthalten:

Kali	7,8
Natron	28,2
Kalk	10,6
Magnesia	7,6
Manganoxyd	0,3
Schwefelsäure	6,1
Kieselsäure	16,5
Phosphorsäure	6,4
Phosphors. Eisenoxyd	1,4
Chlornatrium	14,9.

Fe.

Cadaverfett oder **Leichenfett** s. **Fettwachs**, 1ste Aufl. Bd. III, S. 117.

Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit nannte man die von Cadet (1760) durch Destillation von essigsaurem Kali mit Arsenik erhaltene Flüssigkeit, das Kakodyloxyd von Bunsen (s. Bd. II. Abth. 1, S. 271).

Cadiegummi. Eine sehr reine Art Gummigutt, wahrscheinlich von *Hebradendron cambogioides*.

Cadmia, *Cadmia*, *Καδμεία*; so bezeichnen Dioscorides und Plinius die erdige Substanz (Galmei), welche das Kupfer in Messing verwandelt, eine Eigenschaft, die also schon die Alten kannten. Man leitet den Namen Cadmia zuweilen von Cadmus ab, der die Griechen die Gewinnung und Bearbeitung der Erze lehrte (Kopp, Geschichte der Chemie). *Fe.*

Cadmia fornacum, *Tutia alexandrina*, heisst der Ofenbruch, das unreine Zinkoxyd, welches sich beim Verschmelzen zinkischer Erze häufig in den oberen Theilen der Schachtöfen in grauen dichten Massen ansetzt, es ist mehr oder weniger unreines Zinkoxyd (s. Ofenbruch). *Fe.*

Cadmia fossilis heisst der gewöhnliche Galmei.

Cadmium und Cadmiumverbindungen s. **Kadmium** 1ste Aufl. Bd. IV.

Cäment s. **Cement**.

Cämentation s. **Cementation**.

Cämentiren, **Cämentirofen** s. **Cementiren**, **Cementirofen**.

Cämentkupfer, Cementkupfer, das durch metallisches Eisen aus Kupferlösung gefällte Kupfer (s. Kupfer, Gewinnung, 1ste Aufl. Bd. III, S. 710).

Cämentstahl s. bei **Stahl** unter **Eisen**.

Cämentwasser, Cement- oder Grubenwasser, heissen die Kupfervitriol haltenden Grubenwässer, welche zur Gewinnung des Cämentkupfers dienen (s. d. Art.).

Caffee. Caffeebohnen. Die allgemein bekannten bohnenartigen Samen aus der zweisamigen kirschenartigen Frucht von *Coffea arabica* L. (Familie der Rubiaceen), einem nach verschiedenen Angaben 8 bis 40 Fuss hohen Baume, der im südlichen Abyssinien ursprünglich einheimisch, von dort im Anfang des 15. Jahrhunderts nach Arabien gekommen sein soll. Seit Jahrhunderten wird er namentlich in Westindien, in Brasilien, auf Java u. s. w. angebaut; durch Zermalmen oder weinige Gährung werden die weichen Hüllen von den länglichen, halbrunden Kernen getrennt, hierauf gewaschen und getrocknet und in Walzenmühlen von der sie zunächst bedeckenden pergamentartigen Haut befreit.

Die jährliche Production von Caffeebohnen soll sich jetzt auf etwas mehr als fünf Millionen Centner belaufen, die grössere Hälfte derselben wird in Europa consumirt. Es lässt sich wohl ohne Uebertreibung annehmen, dass mehr als 100 Millionen Menschen sich dieser Bohnen bedienen, rein oder gemischt mit Surrogaten. Bei diesem jetzt so allgemeinen Gebrauch stellt man sich natürlich leicht die Frage, wie und seit wann man diese Samen zu dem bekannten Getränk verwendet; bekannt ist die Erzählung, dass ein Derwisch in Arabien durch seine Ziegen auf die Früchte und Blüthen aufmerksam wurde, indem die Thiere nach dem Genuss derselben eine besondere Munterkeit zeigten; in Abyssinien sollen die Bohnen zuerst in Anwendung gekommen sein, von Persien hat man vom Jahre 875 die erste sichere Nachricht über seine Benutzung. Der Gebrauch des Caffees verbreitete sich namentlich im 15. Jahrhundert im Morgenlande, und im Anfang des 16. Jahrhunderts gab es in Cairo Caffeehäuser, um 1630 sollen dort schon über tausend derselben gewesen sein. Ende des 16. Jahrhunderts kamen die ersten Nachrichten über dieses Getränk nach Europa, um 1615 sollen die Venetianer die Bohnen zuerst als Handelswaare nach Europa gebracht haben; erst Ende des 17. und Anfang des 18. Jahrhunderts wurde sein Gebrauch in den verschiedenen europäischen Ländern allgemeiner, und nach und nach ist der Gebrauch desselben ein allgemeines Bedürfniss geworden, man hat sich mehr und mehr von der Zweckmässigkeit und dem oft wohlthätigen Einfluss dieses Getränks überzeugt, während man es früher wenigstens als einen Luxusgegenstand betrachtete, wenn nicht im Allgemeinen für schädlich hielt, was es freilich in besonderen Fällen zweifelsohne auch ist.

Die Caffeebohnen, frisch wie geröstet, und der wässerige Auszug der letzteren sind vielfach untersucht; nur die neuesten Untersuchungen haben uns mit beachtenswerthen Thatsachen bekannt gemacht, ohne jedoch den Gegenstand auch nur annähernd zu erschöpfen, daher noch viele Fragen hier unbeantwortet sind.

Schrader [1]) fand (1808), dass die Caffeebohnen Fett, Harz, Schleim, Extractivstoff u. s. w. enthalten, dass der wässerige Auszug durch Eisenoxydul-Oxydsalze grün gefärbt werde und mit Kupferoxydsalzen auf Zusatz von Alkali einen schön grünen Niederschlag gebe.

---

[1]) Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. 1808. Bd. VI, S. 544.

Runge[1]) hatte (1820) das Caffeïn (s. d. Art. S. 636) in den Caffeebohnen aufgefunden, weiter wurden dieselben von Pfaff[2]), von Robiquet und Boutron[3]) u. A. m. untersucht; zuletzt sind dann Untersuchungen von Rochleder[4]), später von Payen[5]), in neuester Zeit von v. Bibra[6]) und von einer Commission der englischen Regierung, bestehend aus Th. Graham, Stenhouse und D. Campbell[7]), publicirt. Pfaff hatte neben Caffeïn eine Caffeegerbsäure und eine Caffeesäure gefunden; Robiquet und Boutron fanden neben Fetten, Extractivstoff und Caffeïn eine krystallisirbare weisse Substanz und eine durch Bleizucker fällbare Säure; Rochleder untersuchte diese Säure genauer, und nach ihm enthalten die Bohnen eine sehr geringe Menge einer den Reactionen nach mit Citronsäure identischen Säure (nur einige Gran in einem Pfund Bohnen); er giebt weiter an, die Caffeesäure sei keineswegs verschieden von Caffeegerbsäure; endlich fand er in den Bohnen Legumin. Payen untersuchte (1846) die rohen Bohnen organographisch und chemisch, und fand namentlich, dass das Caffeïn zum Theil frei darin sei, zum Theil mit Caffeegerbsäure und Kali zu einem Doppelsalz verbunden, dass die Bohnen ferner Zucker enthalten; nach Graham, Stenhouse und Campbell enthalten die rohen Bohnen theils Rohrzucker, theils anderen Zucker, wahrscheinlich in Verbindung als Glucosid; der ganze Gehalt an Zucker beträgt nach ihren Versuchen in verschiedenen Sorten etwa 6,0 bis 7,5 Proc. (s. S. 622). Der Gehalt an Caffeïn beträgt nach Payen etwa 1,0 Proc., nach Versmann in verschiedenen Caffeesorten, wohl etwas zu gering, 0,2 bis 0,4 Proc., denn Stenhouse fand im Mittel 0,8 bis 1,0 Proc., und auch Graham, Campbell und Stenhouse fanden 0,5 bis 1,0 Proc. Caffeïn. — Der Fettgehalt ist, wie es scheint, auch sehr wechselnd: die Bohnen enthalten, nach Rochleder, Oleïn und Palmitin, vielleicht auch Laurostearin; Robiquet und Boutron fanden, dass 8 Thle. feiner Martiniquecaffee etwa 1 Thl. Fett enthalten; Payen fand, dass der Moccacaffee (13 Proc.) etwas mehr Fett als der Caffee von Martinique enthalte, dass das Fett aus ersterem stärker als anderes den riechenden Stoff zurückhalte, dass es gelblich und sehr flüssig sei und sich nur in 2 Theile von verschiedenem, aber schwer zu bestimmendem Schmelzpunkt trennen lasse; das Fett des Martiniquecaffees ist dagegen mehr bräunlich, weniger leichtflüssig und lässt sich in wenigstens vier verschiedene Substanzen trennen, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 5°, 20°, 50° und 90° C. liegt, das letztere wie es scheint eine Art Pflanzenwachs. Nach Stenhouse enthalten die Bohnen im Mittel 12 Proc. Fett. Nach Vogel nimmt Benzol im Ganzen 18 Proc. lösliche Substanzen aus den Bohnen auf.

Die Caffeebohnen des Handels enthalten lufttrocken bei Prüfung verschiedener Sorten 5 bis 9 Proc. Wasser, welches bei 100° C. fortgeht; die so vollständig getrockneten Bohnen ziehen an der Luft bald wieder 1 bis $2^1/_2$ Proc. an, aber hiebei zeigten sich die Boh-

[1]) Materialien zur Physiologie Lief. I. 1821. S. 146. — [2]) Dessen Syst. der Materia med. Bd. III, S. 3. — [3]) Journ. de pharm. T. XXIII, p. 101; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 257. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 224; Bd. LIX, S. 300; Bd. LXIII, S. 193; Bd. LXVI, S. 35. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 108. — [6]) Dessen Narkotische Genussmittel u. s. w. Nürnberg 1855; und in den Abhandlungen der naturwiss.-techn. Commission der k. bayr. Akademie Bd. II, S. 219. — [7]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. IX, p. 33; Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 228 et 521; im Ausz. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 186; Chem. Centralbl. 1857, S. 53; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 147.

nen, welche ursprünglich am meisten Wasser enthielten, nicht am stärksten hygroskopisch. Die Menge der Asche fand Levi [1]) zu 3,2 Proc., Herapath [2]) in den getrockneten Bohnen zu 3,5 Proc., Payen giebt sie im Mittel zu 6,7 Proc., v. Bibra zu 6 bis 7 Proc. an; Graham, Campbell und Stenhouse untersuchten die Asche und bezeichnen als charakteristisch, dass dieselbe frei von Natron und Kieselsäure sei. Vogel fand 3,5 Proc. Asche, die zu 0,80 aus löslichen Salzen bestand.

Es kommen bekanntlich sehr verschiedene Caffeesorten in den Handel, deren Werth nach der Gegend, wo er gezogen wurde, verschieden ist; am meisten geschätzt ist der Moccacaffee, dessen Hauptniederlage in der arabischen Provinz Jemen ist; am wenigsten geschätzt sind die amerikanischen Sorten; man unterscheidet dann wieder bei den einzelnen Sorten wild gewachsenen und den angebauten oder Plantagen-Caffee; überdies finden sich bei derselben Sorte wesentliche Unterschiede im Werth und in der Güte nach Reife der Bohnen, Zeit der Ernte, nach der mehr oder weniger sorgfältigen Behandlung beim Sammeln und Trocknen u. s. w. Die Bohnen zeigen etwas verschiedene Form, Grösse und Farbe; sie sind zähe, bei 50° bis 60° C. getrocknet lassen sie sich pulvern.

Die Zusammensetzung der frischen Caffeebohnen ist im Mittel:

	Payen		v. Bibra [4])
Cellulose	34	Pflanzenfaser	36 bis 59
Wasser	12	Wasser	5 » 9
Fett	10 bis 13	Fette	3 » 5
Glucose, Dextrin und organische Säure	15,5	Zucker	6 » 7
Legumin und Caseïn	10	Pflanzencaseïn	unbestimmt
Andere Stickstoffsubstanzen	3	»	»
Caffeïn (frei)	0,8	Caffeïn	0,2 bis 0,8
Caffeegerbsaures Caffeïn-Kali	3,5 bis 5,0 [3])	—	—
Dickflüssiges ätherisches Oel (unlöslich in Wasser)	0,001	Aetherisches Oel	unwägbar
		Durch Bleizucker fällbare Substanzen	7 bis 8
Aromatische Oele, theils leichter, theils weniger leicht in Wasser löslich	0,002	Durch Bleiessig fällbare	5 » 6
		Asche	6 » 7
Aschenbestandtheile	6,7		

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 421. — [2]) Chem. Gaz. 1848, p. 159; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1848, S. 1075. — [3]) Vergl. unter Caffeïn Note S. 637. — [4]) Guter brauner Javacaffee.

Die Asche enthält in 100 Theilen:

	Lewi	Herapath[1]	Graham, Stenhouse und Campbell						
			Ceylon Plantage	Ceylon wild	Java	Costa Rica	Jamaica	Mocca	Neilgherry
Kali	50,9	16,5	55,1	52,7	54,0	53,2	53,7	51,6	55,8
Natron	14,8	7,1	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	4,3	27,7	4,1	4,6	4,1	4,6	6,1	5,9	6,7
Magnesia	10,9	5,9	8,2	8,5	8,2	8,7	8,4	8,9	8,5
Eisenoxyd	0,6	—	0,45	0,98	0,73	0,68	0,44	0,44	0,61
Schwefelsäure	Spur	1,3	3,6	4,5	3,5	3,8	3,1	5,2	3,1
Kohlensäure	—	—	17,5	16,9	18,1	16,9	16,4	17,0	14,9
Phosphorsäure	13,6	40,7	10,3	11,6	11,0	10,8	11,1	10,1	10,8
Chlor	1,2	0,4	1,1	0,5	0,8	1,0	0,7	0,6	0,6
Kieselerde	3,6	0,4	—	—	—	—	—	—	—

Die letzten sieben Aschenanalysen, wie man mit Sicherheit annehmen kann, mit reinen Sorten und mit aller Vorsicht ausgeführt, zeigen im Ganzen eine bei dem verschiedenen Ursprung der Materialien merkwürdige Uebereinstimmung in qualitativer und quantitativer Beziehung; merkwürdig ist es, dass die früheren Analytiker so abweichende Resultate in beiden Beziehungen erhielten; bei der Analyse von Herapath muss man fast irgendwo einen Irrthum vermuthen, da manche Differenzen so sehr gross sind.

Die Caffeebohnen werden beim Erhitzen, dem sogenannten »Rösten« oder »Brennen« hellbraun, kastanienbraun oder selbst schwarz, nach dem Grade des Erhitzens. Die lufttrockenen Bohnen nehmen hierbei um 15 bis 25 Proc. ihres Gewichts ab, dagegen nimmt das Volumen derselben merkbar zu, nach v. Bibra um 50 bis 58 Proc., besonders stark, wenn die Bohnen zuerst gewaschen waren oder wenn sie stark erhitzt sind. Nach Payen geben 100 Gramm roher Bohnen 85 Gramm gerösteten, oder 100 Volum roher Bohnen 130 Volum gerösteten Caffee. Um die Bohnen recht gleichmässig zu rösten, soll es zweckmässig sein, sie zuerst 10 bis 12 Minuten in Wasser einzuweichen, dann nach dem Abtropfen leicht zu trocknen und sogleich zu brennen; die Ursache liegt hier vielleicht in der Entfernung der Unreinigkeiten, aber auch wohl in dem Umstande, dass die so behandelten Bohnen einen gleichmässigen Wassergehalt zeigen, und sich gleichmässiger erhitzen lassen.

Werden die Bohnen weiter als bis zum Braunwerden erhitzt, so blähen sie sich noch stärker auf, werden schwarz und verkohlen zuletzt. Die zum Rösten benutzten Apparate sind meistens von Eisen, neuerdings hat man solche von Silber oder von Glas angewendet; die Hauptsache wird immer ein vorsichtiges und nicht zu starkes Erhitzen sein.

Die beim Rösten des Caffees entstehenden Producte sind von

[1]) Diese Zahlen finden sich im Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1848, S. 1075; im Pharm. Centralbl. 1848, S. 461, finden sich folgende Zahlen:

16,5 Kali	3,7 Schwefelsäure
7,2 Natron	1,0 Kohlensäure
4,7 Kalk	20,6 Phosphorsäure
— Magnesia	45,5 Kieselsäure
	0,4 Chlor

Die geringe Menge Kali, die grosse Menge Kieselsäure machen die Unrichtigkeit dieser Zahlen wahrscheinlich.

Schrader, Robiquet und Boutron, Chenevix u. A. m., namentlich von v. Bibra und von Payen untersucht. v. Bibra hat die beim Rösten von braunem Javacaffee entweichenden Producte untersucht. Die Bohnen wurden hierbei in einer Glasretorte mit passender Vorrichtung erhitzt, bis sie licht kastanienbraun wurden und Fettglanz bekamen; dabei fängt dann auch die Bildung dichter weisser Dämpfe an, welche die Retorte füllen. Im Anfange des Erhitzens destillirt eine gelbe, ganz neutrale Flüssigkeit, deren Oberfläche durch eine Spur von flüchtigem Oel irisirend ist; der Geruch des Destillats ist mehr der der frischen als der der gerösteten Bohnen.

Später geht ein trübes, bräunliches Destillat über, welches den Geschmack und Geruch von gebranntem Caffee höchst intensiv zeigt, zugleich aber einen unangenehmen, brenzlichen Geruch und Geschmack hat; die Flüssigkeit reagirt stark sauer, sie enthält eine harzartige Substanz beigemengt, nach einiger Zeit scheidet sich aus der wässerigen Flüssigkeit ein brauner, ölähnlicher Körper ab. Nach v. Bibra sind die beim Rösten entweichenden flüchtigen Producte daher:

flüchtiges, in den rohen Bohnen enthaltenes Oel, durch Hitze nicht oder wenig verändert;
flüchtiges Oel vom Geruch des gerösteten Caffees;
brenzliches Oel;
ein fettähnlicher Körper;
Essigsäure;
eine geringe Menge Caffeïn und ein aromatischer Stoff, wahrscheinlich Assamar;
Huminsubstanzen, und eine oder mehrere Substanzen, welche Gold- und Silbersalze leicht reduciren.

Dass sich hier auch Brenzcatechin (aus der Caffeegerbsäure) bilde, wie Rochleder angegeben hat, fanden Graham, Stenhouse und Campbell nicht bestätigt.

Die gerösteten Bohnen selbst sind von Payen, v. Bibra und den eben genannten englischen Chemikern untersucht. Payen sammelte die flüchtigen, in den gerösteten Caffeebohnen enthaltenen Stoffe; er extrahirte 100 Gramm Caffeemehl mit 1 Liter siedenden Wassers; das Filtrat ward in einem Destillationsapparat zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wonach es vollkommen geruchlos ist; das Destillat ward dabei in vier mit einander in Verbindung stehenden Ballons aufgefangen; der erste derselben erhitzte sich nach und nach auf etwa 90° C., der zweite Ballon wurde auf einer Temperatur von 25° bis 30° C. erhalten, die dritte und vierte Vorlage werden unter 0° abgekühlt, die aus der vierten Vorlage entweichenden Dämpfe konnten durch concentrirte Schwefelsäure oder durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd geleitet werden.

In der ersten Vorlage verdichtet sich ein gelbliches Wasser (etwa $^1/_{10}$ des Infusums betragend), auf dem einige Tropfen eines festen Oels schwimmen, das aber keinen angenehmen Geruch zeigt. Die in der zweiten Vorlage condensirte Flüssigkeit beträgt etwa $^1/_{100}$ des angewandten Volumens; es schwimmen einige Tropfen eines für sich geruchlosen festen Oels auf einer wässerigen Flüssigkeit, die den angenehmen Caffeegeruch in so hohem Grade zeigt, dass einige Tropfen derselben hinreichen, um einer Tasse Milch oder einer anderen geruchlosen Flüssigkeit den Geruch von Caffee zu geben. Das Wasser dieser Vorlage enthält hauptsächlich das Caffeearoma und zwar etwa einhundertfach

concentrirt; schüttelt man das Wasser mit etwa $1/_5$ Volumen Aether und wiederholt dieses mehrere Male, lässt dann den Aether verdampfen, so bleibt ein gelbliches (von 10 Grm. Destillat etwa 0,1 Grm.) Oel zurück, dessen sehr starker Geruch an das den verschiedenen Caffeesorten gemeinschaftliche Aroma erinnert. Ein anderes Oel, etwas flüchtiger und von feinerem angenehmeren Geruch, bleibt mit etwas Aether in dem Wasser zurück, dieses letztere scheint in etwas grösserer Menge in den feineren Caffeesorten, so namentlich in dem Mocca, enthalten zu sein.

Um die Oele des Caffeïnfusums vollständig zu erhalten, bringt man bei der Destillation in die beiden ersten Vorlagen Stücke von Chlorcalcium; die dritte Vorlage wird mit einer Chlorcalciumröhre verbunden und bis auf + 20° C. abgekühlt; es bildet sich hier dann eine Chlorcalciumlösung, die alles flüchtige Caffeeöl enthält, was ihr durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann; Payen erhielt von 10000 Thln. Caffee 2 Thle. Oel, aber von so starkem Geruch, dass ein Tropfen ein ganzes Zimmer mit dem specifischen Caffeegeruch erfüllte.

Bei der, wie oben angegeben, vorgenommenen Destillation fanden sich in der dritten während der Destillation auf — 2° bis — 3° C. abgekühlten Vorlage noch einige Tropfen Wasser, welches nach Caffee roch, aber zugleich den weniger angenehmen Geruch nach brenzlichen Kohlenwasserstoffen zeigte, die in um so grösserer Menge auftreten, je stärker der Caffee geröstet war; der Geruch nach diesen Körpern zeigt sich noch in der vierten Vorlage und auch in den dort entweichenden Dämpfen, die durch Vitriolöl geleitet dieses braun färben.

Zenneck behauptete, dass das Aroma des Caffees in grösserer Menge erhalten werde, wenn man beim Destilliren etwas Schwefelsäure zusetzt.

v. Bibra zog die gerösteten Caffeebohnen mit Aether aus, er erhielt dabei in vier Versuchen mit Moccacaffee 8,8 bis 9,3 Proc. fetter Körper; bei Javacaffee wurden 8,9 bis 9,2 Proc. erhalten, also die gleiche Quantität. v. Bibra nimmt an, dass dieses Fett grösstentheils erst durch das Rösten entstanden sei, denn aus den rohen Bohnen der gleichen Sorte erhielt er nur 4 bis 5 Proc. Fett, und die mit Aether vollständig extrahirten rohen Bohnen gaben, nachdem sie geröstet waren, beim frischen Behandeln mit Aether jetzt wieder Fett, selbst bis zu 4 bis 6 Proc. Es fragt sich, ob hier das Fett wirklich erst beim Erhitzen entstanden ist, oder ob es dabei nur durch Aufschliessen der Zellen dem Aether zugänglich und dadurch löslich gemacht wurde.

Dieses Fett hat die Consistenz von Cacaobutter, es zeigt das eigenthümliche Aroma des Caffees, welches beim Rösten aus dem flüchtigen Oel der rohen Bohnen zu entstehen scheint; beim Kochen der Fette mit Wasser geht dieser Wohlgeruch fort. Das durch Aether gelöste Fett ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, die zum Theil sich auch in Alkohol lösen; es scheint neben Oleïn und Palmitin ein Harz und einen Kohlenwasserstoff zu enthalten, vielleicht auch noch andere Körper. Neben diesen Substanzen ist in dem ätherischen Auszug auch alles Caffeïn der Bohnen, sowie ein Körper, der Eisensalze grünlich färbt, Bleisalze fällt und Gold- und Silbersalze reducirt.

Das mit Aether extrahirte Caffeemehl wird nach dem Trocknen zweimal mit kochendem Wasser infundirt, es giebt eine dunkelbraune

Flüssigkeit von stark saurer Reaction und ist sehr bitter schmeckend, aber ohne den eigentlichen Wohlgeschmack des Caffees, da nur eine geringe Menge von Aroma noch vorhanden und durch den bitteren Stoff verdeckt ist. Der wässerige Auszug enthält weiter etwas Zucker, huminartige Substanzen, Assamar und Gerbsäure, von der Caffeegerbsäure der rohen Bohnen kaum verschieden. Ausserdem enthält die Lösung eine Substanz, die Gold- und Silbersalze reducirt, etwas empyreumatische Oele, Salze und indifferente, in Alkohol unlösliche Substanzen. Die braunen, bitteren Röststoffe des Caffees sollen hauptsächlich aus dem Zucker entstanden sein, und dieser verschwindet daher beim Rösten der Bohnen nach der Stärke und Dauer des Erhitzens ganz oder nahezu; Graham, Stenhouse und Campbell fanden, während die rohen Bohnen 5,7 bis 7,8 Proc. enthielten, in den gerösteten Bohnen gar keinen Zucker oder geringe Mengen bis zu 0,8 Proc., ein Mal 1,1 Proc., aber bei derselben Sorte (Plantage Ceylon) auch mehrere Male 0,00 Zucker.

Das mit Aether und Wasser extrahirte Caffeemehl gab, mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron gekocht, von neuem eine stark braun gefärbte Huminsubstanzen enthaltende Lösung.

Albumin und Legumin finden sich nicht im Caffeeabsud.

Graham, Stenhouse und Campbell fanden in dem gerösteten Caffee ein braunes, flüchtiges Oel (Caffeon von Fremy und Boutron), schwerer als Wasser, leicht in Aether und ein wenig in kochendem Wasser löslich, dieses letztere aber dennoch stark aromatisirend; sie fanden weiter 2,5 bis 3,0 Proc. Stickstoff und zuweilen etwas Zucker.

v. Bibra giebt an, dass beim einmaligen Ausziehen von Caffeemehl mit kochendem Wasser in den bekannten, aus zwei über oder neben einander befindlichen Gefässen bestehenden Caffeemaschinen (bei welchen das kochende Wasser durch den Druck seines Dampfes aus dem ersten Gefäss in das zweite, das Caffeemehl enthaltende, getrieben wird) von 100 Thln. Caffeepulver 10 bis 12 Thle. in dem abfliessenden Caffee gelöst enthalten sind. Natürlich erhält man eine grössere Zahl beim vollständigen Ausziehen des Caffees; bei stärkerem Rösten bis zu einem gewissen Grade nimmt der Procentgehalt an löslichen Stoffen zu. Cadet giebt an, dass rothbraun gerösteter Caffee 12,3, kastanienbrauner 18,5 und dunkelbrauner 23,7 lösliche Theile enthalten; Payen giebt an, dass er 37 Proc. lösliche Theile erhielt; der mit Wasser vollständig erschöpfte Satz gab nur 1,2 Proc. Asche und darin nur $^1/_9$ lösliche Salze. Lehmann fand im gerösteten Javacaffee 21,5 Proc. lösliche Theile. Vogel fand 39 Proc. lösliche Theile (in den rohen Bohnen nur 25 Proc.). Die Beschaffenheit des zum Extrahiren verwendeten Wassers hat unstreitig einen Einfluss auf die Beschaffenheit und Menge des Extractes, hartes Wasser wird weniger Extract liefern als weiches Wasser; mit etwas kohlensaurem Natron versetztes Wasser wird am meisten Substanz lösen.

Das Extract der Caffeebohnen gab 16,6 Proc. Asche, welche in 100 enthielt:

Kali	51,5	Schwefelsäure .	4,0
Kalk	3,6	Kohlensäure . .	20,5
Magnesia . . .	8,6	Chlorkalium . .	2,0
Eisenoxyd . .	0,2	Kieselsäure . . .	0,7
Phosphorsäure .	10,0	Kohle und Sand	0,5.

Die belebende, zum Theil aufregende Wirkung des Caffeeinfusums

sind hinreichend bekannt und anerkannt; es ist eine wohl nicht bezweifelte Thatsache, dass der Caffee den Stoffwechsel verlangsamt, so dass er gewissermaassen einen Theil von anderer Nahrung ersetzen kann; er enthält allerdings schon an und für sich Nahrungsstoff, doch im Verhältniss zu diesem könnte seine ernährende Kraft nur gering sein; wir sehen aber, dass Arbeiter bei Genuss von Caffee weniger stickstoffhaltender Nahrung bedürfen als ohne den Genuss desselben und doch vollständige Ernährung stattfindet; die französischen Soldaten haben, gestärkt durch Caffee selbst bei geringer Nahrung, Strapazen ertragen, die sie ohne diesen nicht ausgehalten hätten. Liebig sprach zuerst aus, dass der Caffeeaufguss durch seine empyreumatischen Bestandtheile die Verdauung verlangsame. Julius Lehmann[1]) hat besonders durch eine Reihe von mit der nöthigen Umsicht und Vorsicht unternommenen Versuchen nachgewiesen, dass eine gewisse Menge Nahrung unter gleichzeitigem Gebrauch von Caffee hinreichte, um einen Mann kräftig, heiter und arbeitslustig zu erhalten, während bei ganz gleichbleibender Nahrung ohne gleichzeitigen Gebrauch von Caffee sich ein Gefühl von Schwäche und anhaltender Nüchternheit einstellte. J. Lehmann zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse:

1) Der Caffee übt zwei Hauptwirkungen auf den Körper aus, welche schwer in Einklang zu bringen sind. Er regt nämlich das Gefäss- und Nervensystem zu einer grösseren Thätigkeit an und verlangsamt auf der anderen Seite die Umsetzung der Formbestandtheile.

2) Die Wirkungen des Caffeeabsuds, das Gefäss- und Nervensystem zu erregen, den ermatteten Geist zu beleben und zum Nachdenken zu stimmen, sowie überhaupt ein allgemeines Gefühl von Wohlbehagen und Aufheiterung hervorzubringen, werden durch eine gegenseitige Modification der Wirkungen des empyreumatischen Oeles und des Caffeïns hervorgebracht.

3) Die Verlangsamung des Stoffwechsels, welche der Caffee verursacht, ist hauptsächlich die Wirkung des empyreumatischen Oels, und das Caffeïn theilt sie nur, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist.

4) Die vermehrte Herzthätigkeit, das Zittern, der Harndrang, die Kopfschmerzen und der eigenthümliche rauschähnliche Zustand sind Wirkungen des Caffeïns.

5) Die vermehrte Thätigkeit der Schweissdrüsen und der Nieren, die beschleunigte Darmbewegung, die erhöhte Thätigkeit des Verstandes sind Wirkungen des empyreumatischen Oels, welches in grösseren Dosen allerdings auch ungeregelten Gedankengang, Congestionen, Unruhe und Schlaflosigkeit hervorzurufen im Stande ist.

Demnach sind also die Hauptwirkungen des Caffees auf den Organismus einerseits Erhöhung der geistigen Thätigkeit und Heiterkeit des Gemüths, andererseits Verminderung des Bedürfnisses nach Nahrung[2]); man muss daher den Instinct gerechtfertigt finden, der so viele Menschen nach dem Genusse des Caffees greifen liess (v. Bibra).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 207 u. 275; im Auszug: Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 104; Pharm. Centralbl. 1853, S. 769; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 751.

[2]) Im Arabischen heisst der Caffee *Cahvah*; *Cahouah* heisst keinen Hunger haben; man muss demnach vermuthen, dass schon den alten Arabern diese Eigenschaft des Caffees bekannt war. Wittstein giebt an, dass im Türkischen *Kahveh* überhaupt ein aus Samen bereitetes Getränk heisst; vielleicht ist das eine spätere Uebertra-

Welches sind nun die wirksamen Bestandtheile des Caffeeinfusums? Dass das Caffeïn und die empyreumatischen Oele von grosser Bedeutung sind, darüber kann kein Zweifel obwalten; v. Bibra meint, dass aber auch das Röstbitter (Assamar) und die fast unverändert in das Getränk übergehende Gerbsäure physiologische Bedeutung habe, was jedenfalls auch von den flüchtigen Oelen gilt, die das Aroma des Caffees bilden. Dem Caffee in mancher Beziehung ähnlich wirkt auch der Aufguss des chinesischen Thees, die Wirkung ist aber doch auch verschieden, was sich durch die Abwesenheit der empyreumatischen Oele und des Röstbitters erklärt, während hier dann eine grössere Menge Theïn und Gerbstoff vorhanden ist (s. Thee).

Die Thatsache der Verlangsamung des Stoffwechsels durch Caffee und ähnliche Substanzen können wir wohl nicht bezweifeln; damit bleibt uns aber immer der letzte Grund dieser merkwürdigen Erscheinung dunkel, dass unter Einfluss gewisser Körper die gleichen Lebenserscheinungen einen geringeren Aufwand an Materie erfordern.

v. Bibra hat auch Versuche angestellt, aus der reinen Caffeefaser, nach Zusatz verschiedener Bestandtheile der Caffeebohnen, durch Rösten eine Masse darzustellen, welche ein dem Caffee ähnliches Getränk geben sollte; diese Versuche gaben alle ein sehr wenig genügendes Resultat.

Bei dem vielfachen Verbrauch von Caffee ist es leicht begreiflich, dass man ihn durch Zusatz verschiedener Substanzen zu ersetzen und verfälschen sucht. Die geringeren Caffeebohnen werden wohl durch Schütteln mit einer passenden Farbe, Berlinerblau, Lindenkohlenpulver, Grünerde u. s. w., oft unter Zusatz von etwas Graphit, grünlich oder bläulich gefärbt, um ihnen das Ansehen feinerer Sorten zu geben. Ein Zumischen von Sand und kleinen Steinen oft um das Gewicht der Bohnen zu vermehren, soll auch vorkommen. Am häufigsten findet eine Verfälschung des gerösteten Caffeemehls durch Zusatz anderer gerösteter organischer Substanzen statt, besonders von Cichorienwurzeln, Gerste und anderen Getreidearten u. dergl. Wir kennen keine Mittel, solche Verfälschungen leicht und mit Sicherheit zu entdecken. Th. Graham, Stenhouse und Campbell benutzen hierzu die quantitative Bestimmung von Caffeïn in solchen Gemengen, indem sie das Infusum mit Zusatz von etwas Kalk eindampfen und die trockene Masse mit Aether behandeln, wobei sie das Caffeïn durch die bekannte Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak bestimmen (s. bei Caffeïn, Verwandlungen). Auch die Bildung von Chinon, welches sich aus der Caffeegerbsäure bildet, kann zur Nachweisung von Caffee benutzt werden; eine Abkochung des fraglichen Materials wird zur Syrupsdicke abgedampft, und 1 Thl. des Rückstandes mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. Schwefelsäure mit 1 Vol. Wasser verdünnt destillirt; es bildet sich dann Chinon, welches theils sublimirt, theils im Destillat gelöst enthalten ist.

Diese Reactionen sind wohl geeignet, um die Gegenwart von Caffeemehl in einem Gemenge nachzuweisen; sie sind aber, schon wegen des wechselnden Gehaltes des reinen Caffees, nicht genügend, um

---

gung, wie wir im Deutschen ja auch als „Thee" überhaupt Aufgüsse verschiedener Art bezeichnen.

die Quantität und Natur der Beimengungen auch nur einigermaassen sicher anzugeben.

Die genannten Chemiker heben dann das Verhalten von geröstetem Caffee gegenüber von einigen anderen Substanzen hervor. Caffeepulver bleibt beim Uebergiessen mit heissem Wasser hart; Cichorien und die meisten anderen Surrogate werden dagegen dabei weich; geröstetes Getreide giebt überdies eine dickliche schleimige Lösung. Die meisten Surrogate färben bei gleichem Gewicht heisses Wasser rascher und dunkler als Caffeepulver (zum Vergleich ward eine Lösung von Caramel in Wasser benutzt), und das Infusum hat meistens ein höheres specifisches Gewicht (1 Thl. Caffee mit 10 Thln. Wasser behandelt gab 1,008 bis 1,0095 specif. Gewicht). Der Aufguss von reinem Caffee enthält höchstens sehr geringe Mengen Zucker; die gerösteten Surrogate enthalten meistens bedeutende Mengen desselben. Die Asche von reinem Caffee enthält, nach der Analyse der genannten Chemiker, weder Natron noch Kieselerde (s. oben S. 622 u. 623), und sie meinen daher, dass 1 Proc. Kieselerde bestimmt auf Verfälschung des Caffees schliessen lasse.

Die Anzahl der Surrogate, welche man theils für sich, theils mit mehr oder weniger Caffeemehl vermischt verwendet, ist sehr gross und die Benutzung solcher Surrogate sehr verbreitet; nicht bloss bei der ärmeren Volksclasse werden unglaubliche Mengen solcher Surrogate verbraucht, deren Aufguss, als »Caffee« bezeichnet, oft eine sehr geringe Aehnlichkeit mit dem Infusum der arabischen Bohne hat. Das gewöhnlichste Surrogat ist die Cichorienwurzel (s. d. Art.), welche zu diesem Ende in einigen Gegenden in sehr grosser Menge angebaut wird; dann die Wurzel von *Daucus carota*, ferner die Varietät der Zuckerrübe (*B. cicla*) welche in den Rübenzuckerfabriken benutzt wird, die Schwarzwurzel von *Scorzonera hispanica*, die Erdmandeln von *Cyperus esculentus*, die Spargelsamen, die Samen der Wasserschwertlilie (von *Iris pseud-acorus*), die Früchte von *Cicer arietinum*, von *Hibiscus esculentus* [1]), die Eicheln und viele andere Substanzen; häufig wird Zuckermelasse (von indischem Zucker) so weit eingekocht, dass sie beim Erkalten eine braunschwarze brüchige Masse bildet, die gepulverte Masse wird dann mit dem Mehl gerösteter Wurzeln zusammengemischt und als Caffee der Caffeesurrogat benutzt.

Diese Surrogate unterscheiden sich wesentlich dadurch von Caffee, dass sie kein Caffeïn enthalten, sie können daher wohl nie den Caffee ganz ersetzen; dann fehlt ihnen auch das eigenthümliche Aroma des gerösteten Caffees; nach Graham, Stenhouse und Campbell sollen die gerösteten Samen von *Iris pseud-acorus* noch am meisten das Aroma des Caffees haben. Nach v. Bibra zeigten die vorsichtig gerösteten Spargelsamen gemahlen mehr als irgend andere Surrogate einen dem Geruch guter Caffeesorten ähnlichen Wohlgeruch; das einige Tage alte Mehl der gerösteten Samen giebt dann ein Infusum von angenehmen Ge-

---

[1]) Diese Pflanze ist in Ostindien wild, wird in Egypten, der Berberei und in der Levante angebaut; sie hat auch den Namen *Gombo* oder *Kettmie-gombo*. Die Samen sollen für sich oder mit Caffee gemengt benutzt werden, das Infusum soll sehr angenehm aromatisch schmecken, aber weniger auf die Nerven wirken, und weniger aufregend sein als Caffee. In Frankreich soll es als *d'Allathaim* der Sultanin Dahmia oder Kathmich verkauft werden; ein Syrup aus dem Samen soll als *Kafé d'Arabie* ausgeboten werden.

schmack, nach v. Bibra an den des Caffees erinnernd. Bei der Anwendbarkeit solcher Surrogate muss man natürlich auch fragen, ob die Production an Rohmaterial eine im Verhältniss zum Bedarf hinreichend grosse ist.

Von den anderen Bestandtheilen des Caffees finden sich in den Surrogaten die als Röstbitter bezeichneten Substanzen die empyreumatischen Oele und zum Theil wenigstens Gerbsäure; es kann wohl nicht bezweifelt werden, dass die genannten im Caffee enthaltenen Stoffe auch bei der Wirkung des Caffees mit betheiligt sind; in dieser Hinsicht kann also von einer dem Caffee theilweise ähnlichen Wirkung der Surrogate die Rede sein, aber bei dem Mangel anderer so wesentlicher Bestandtheile doch nie von einem wirklichen Ersatz der Caffeebohnen durch dieselben. Mit Recht auch hat man auf die Caffeeblätter aufmerksam gemacht, weil sie Caffeïn enthalten (s. d. folgd. Art.), doch haben sie noch keine Anwendung gefunden. *Fe.*

Caffeeblätter. Die Blätter der *Coffea arabica* L. sind von Stenhouse[1]) untersucht, der eine Partie solcher bei etwas zu hoher Temperatur getrockneter Blätter von Sumatra erhielt. Die Blätter enthielten 1,2 Proc. Theïn, und im Ganzen 2,1 Proc. Stickstoff; da es nicht unwahrscheinlich ist, dass ein Theil dieser Base durch zu starkes Erhitzen schon zersetzt war, so mögen die Blätter vorsichtig getrocknet etwa 1,5 Proc. derselben enthalten. Sie enthalten ferner reichlich Caffeegerbsäure und, wie Stenhouse meint, mehr als die Caffeebohnen, welche Angabe jedoch nicht vollkommen bewiesen erscheint; sie geben ferner an Wasser 38,8 Proc. lösliche Bestandtheile ab. Eine Infusion von Caffeeblättern mit siedendem Wasser ist tief braun gefärbt, und zeigt im Geruch und Geschmack Aehnlichkeit mit einer Mischung von Thee und Caffee. Die Frage, ob solche Blätter als Surrogat für Theeblätter oder Caffeebohnen dienen könnten, verdient wohl Beachtung, da keiner der gewöhnlichen Surrogate Caffeïn und Caffeegerbsäure enthält, diese zwei wesentlichen Bestandtheile der Caffeebohnen und deren wässerigen Infusionen. Van der Corput[2]) in Brüssel hatte zuerst auf die Anwendbarkeit der Caffeeblätter für diesen Zweck aufmerksam gemacht. *Fe.*

Caffeegerbsäure, Chlorogensäure, Caffeesäure; *Acide café-tannique*, *Acide chlorogénique*, *Acide caféique*. Stickstofffreie vielleicht den Gerbsäuren oder der Chinasäure sich anreihende Säure, (1830) zuerst von Pfaff[3]) aus den Caffeebohnen dargestellt. Formel nach Payen[4]) $C_{14}H_8O_7$, wahrscheinlich ist sie zu verdoppeln und dann $= C_{28}H_{16}O_{14}$; Rochleder[5]) stellte zuerst die Formel $= C_{16}H_9O_8$ auf, nahm aber später die Formel von Payen als richtig an; Gerhardt[6]) berechnet die Formel $C_{70}H_{38}O_{34}$, wonach diese Säure mit der Gallusgerbsäure ($C_{54}H_{22}O_{34}$) homolog wäre; Laurent hatte die Formel $C_{20}H_{12}O_{10}$ angenommen.

---

[1]) Phil. Mag. [4.] Vol. VII, p. 21; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 244; Pharm. Centralbl. 1854, S. 174; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 660. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 127. — [3]) Schweigger's Journ. f. prakt. Chem. u. Phys. Bd. LXI, S. 487. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 108. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 300; Bd. LXIII, S. 193; Bd. LXVI, S. 35; Bd. LXXXII, S. 196. — [6]) Traité d. chim. org. T. III, p. 886. Paris 1854.

Die Caffeegerbsäure ward von Pfaff zuerst aus den Caffeebohnen dargestellt, welche, nach ihm, etwa 3 bis 5 Proc. dieser Säure enthalten und zwar ist sie hier an Kalk und Magnesia gebunden; nach Payen ist sie zum Theil mit Caffeïn und Kali zu einem Doppelsalz verbunden. Nach Rochleder ist die Caffeegerbsäure auch in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*) und im Paraguaythee, den Blättern von *Ilex paraguensis* enthalten; nach Graham, Stenhouse und Campbell [1]) ist die im Paraguaythee enthaltene Säure der Caffeegerbsäure sehr ähnlich, aber nicht damit identisch; sie unterscheidet sich, nach ihnen, namentlich auch dadurch, dass sie beim Erhitzen einen ganz verschiedenen Geruch verbreitet. Stenhouse [2]) hat die Caffeegerbsäure endlich auch in den Caffeeblättern (von Sumatra) nachgewiesen, und zwar findet sie sich, nach seiner nicht hinreichend begründeten Ansicht (s. S. 632), hier in grösserer Menge als in den Bohnen.

Zur Darstellung der Caffeegerbsäure werden die Caffeebohnen mit Alkohol extrahirt, man versetzt den Auszug mit Wasser, um das Fett abzuscheiden, erhitzt dann zum Kochen, und fällt mit neutralem essigsauren Bleioxyd, vertheilt den gelben Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser, zersetzt durch Schwefelwasserstoff und lässt das Filtrat zur Trockne abdampfen.

Rochleder stellt die Säure aus dem Paraguaythee dar, indem er denselben mit Weingeist von 40 Proc. extrahirt, die Lösung mit wenig Bleizucker fällt, abfiltrirt, worauf das Filtrat mit weingeistiger Bleizuckerlösung vollständig ausgefällt wird; dieser eigelbe Niederschlag, in Weingeist vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt eine Lösung von reiner Säure.

Aus dem weingeistigen Auszug der Caincawurzel fällen Rochleder und Hlasiwetz [3]) durch Bleizuckerlösung Caffeegerbsäure, zugleich fällt aber auch etwas caincasaures Bleisalz, neben phosphorsaurem Bleioxyd u. s. w. nieder; der Niederschlag wird in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat wieder theilweise mit Bleizuckerlösung gefällt; durch Wiederholung des ganzen Verfahrens wird die reine Caffeesäure erhalten.

Aus der Abkochung von Caffeeblättern lässt sich die Caffeesäure durch Fällen mit Bleisalz und Zersetzung des Niederschlags abscheiden.

Die Caffeegerbsäure wird durch Abdampfen der Lösung als eine spröde Masse erhalten, die zerrieben ein gelblich weisses Pulver giebt; die Säure krystallisirt, nach Rochleder, schwierig in farblosen warzenförmigen Massen; Stenhouse konnte sie nicht krystallisirt erhalten sie zeigt einen zusammenziehenden Geschmack, röthet stark Lakmus löst sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol.

Die Caffeegerbsäure färbt die Eisenoxydsalze grün; für sich giebt sie mit verdünnten Eisenoxydulsalzlösungen keinen, auf Zusatz von Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der sich in Essigsäure mit bouteillengrüner Farbe löst; sie reducirt leicht das salpetersaure Silberoxyd, in der Kälte giebt sie einen fast schwarzen Niederschlag; beim Erhitzen mit Silberlösung bildet sich ein Metallspiegel. Die Caffeegerbsäure

---

[1]) Chem. Soc. Quat. Journ. Vol. IX, p. 33; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 186; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 815. — [2]) Philosoph. Magaz. [4.] Vol. VII, p. 21; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 244; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854 S. 660. — [3]) Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Bd. V, S. 6; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 338.

fällt die Lösungen von Chinin und Cinchonin, aber nicht die von Leim oder Brechweinstein; Stenhouse meint daher, und wohl mit Grund, dass sie nicht eigentlich als Gerbsäure zu betrachten sei, sondern eher als eine an die Chinasäure ($C_{14}H_{12}O_{12}$) sich anschliessende Säure (er nennt sie daher Caffeesäure), mit der sie die Aehnlichkeit hat, dass sie bei der trockenen Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure (s. u.) auch Chinon bildet; ob die Caffeegerbsäure auch etwa eine gepaarte Verbindung ist, wie die Gallusgerbsäure, darüber fehlen bestimmte Nachweise.

Verwandlungen der Caffeegerbsäure. 1) Durch Hitze. Die Caffeegerbsäure schmilzt beim Erhitzen und verkohlt unter Verbreitung eines sehr starken Geruchs nach gerösteten Caffeebohnen. Bei der trocknen Destillation destillirt neben Wasser ein dickflüssiges Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; nach Rochleder ist diese Masse Brenzcatechin, welcher Angabe Graham, Stenhouse und Campbell widersprechen.

2) Concentrirte Schwefelsäure löst die Caffeegerbsäure in der Wärme mit blutrother Farbe, die Zersetzung ist nicht weiter untersucht.

Wird verdünnte Schwefelsäure längere Zeit mit Caffeesäure gekocht unter Ersatz des verdampften Wassers, so zersetzt sich nur ein kleiner Theil der Säure und bildet unter Einfluss der Luft Viridinsäure.

3) Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, giebt die Caffeegerbsäure Chinon, welches theils in den charakteristischen gelben Krystallen sublimirt, theils in wässeriger Lösung destillirt. Zur Darstellung von Chinon in dieser Weise benutzen Graham, Stenhouse und Campbell die wässerige Abkochung von Caffeebohnen mit etwas Kalkhydrat; das Decoct wird filtrirt, das Filtrat zur Syrupdicke eingedampft und 1 Thl. dieser syrupdicken Flüssigkeit in einer Retorte gemengt mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, der ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt ist; der grösste Theil des Chinons destillirt hier ohne äussere Erwärmung, und das Erhitzen von aussen ist erst gegen Ende der Operation nöthig; das Destillat enthält neben Chinon auch Ameisensäure.

Aus einer mit Kalkmilch dargestellten Abkochung von Caffeeblättern erhält man bei ähnlicher Behandlung und Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auch Chinon, und zwar wird hierbei, nach Stenhouse, mehr krystallisirtes Chinon erhalten als aus Caffeebohnen; Stenhouse nimmt an, dass hieraus mit Bestimmtheit hervorgehe, dass die Caffeeblätter mehr Caffeegerbsäure enthalten als die Bohnen; dieser Schluss ist nicht nothwendig richtig, denn nach seiner eigenen Angabe giebt auch der Paraguaythee bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon (so wie auch die Blätter der Stechpalme von *Ilex aquifolium* und von verschiedenen anderen Pflanzen, dem Epheu, *Quercus Robur* und *Quercus Ilex* u. s. w.), und diese enthalten, nach ihm, doch keine Caffeegerbsäure, wie Rochleder angegeben hatte.

4) Die Caffeegerbsäure wird durch concentrirte Salpetersäure unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt, so dass leicht die ganze Masse aus dem Gefäss herausgeschleudert wird; bei Anwendung verdünnterer Säure erhält man Oxalsäure und es entwickelt sich Blausäure in sehr grosser Menge (Rochleder[1]).

5) Mit saurem chromsauren Kali in concentrirter Lösung zusam-

---

[1]) Sitzungsber. der Wien. Akad. Bd. XXIV, S. 39.

mengebracht, färbt die Caffeegerbsäure sich dunkel, und es scheidet sich besonders auf Zusatz von verdünnter Essigsäure eine Chromverbindung in braune gelatinöse Flocken ab, ihre Zusammensetzung ist nach v. Payen[1]) $2\,Cr_2O_3 . C_{42}H_{30}O_{39}$.

6) Durch Alkalien. Die Caffeesäure löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe. Wird eine concentrirte Lösung von Caffeesäure mit Kali bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit bei Luftzutritt durch Aufnahme von Sauerstoff schnell braun und wird bei längerem Stehen ganz undurchsichtig; wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt, so entsteht nach der Dauer der Einwirkung ein lichtbrauner oder ein braunschwarzer Niederschlag; dieser ist ein Bleisalz, welches eine organische Substanz enthält, deren Formel je nach der Dauer der Einwirkung $C_{12}H_6O_5$, $C_{12}H_5O_6$ oder $C_{12}H_4O_7$ ist; die letzten Formeln entstehen aus der ersten durch Austausch von Wasserstoff gegen Sauerstoff; der Körper $C_{12}H_6O_5$ differirt von Caffeegerbsäure, $C_{14}H_8O_7$, um $C_2H_2O_2$; was aus diesen Atomen geworden ist, scheint nicht untersucht zu sein (Gustav Liebich[2]).

7) Durch Ammoniak. Eine Lösung von reiner Caffeegerbsäure färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schnell grün, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, indem sich hier durch Oxydation eine Säure bildet, die Rochleder[3]) ihrer Farbe nach

Viridinsäure nennt; ihre Formel ist $C_{14}H_7O_8$ oder auch $HO . C_{14}H_6O_7$, vielleicht $C_{28}H_{14}O_{16}$; sie ist also aus der Caffeesäure ($C_{28}H_{16}O_{14}$) durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff und Abscheidung von 2 Aeq. HO entstanden. Sie ist fertig gebildet an Kalk gebunden in geringer Menge in den Caffeebohnen enthalten und bedingt die grünliche Farbe derselben.

Zur Darstellung der Viridinsäure wird die gelöste Caffeesäure mit überschüssigem Ammoniak vermischt einige Tage der Luft ausgesetzt, bis die anfangs gelbliche Flüssigkeit zuerst rothbraun, dann grünlich, und zuletzt blaugrün geworden ist; man übersättigt dann mit Essigsäure, wodurch die Flüssigkeit sich kastanienbraun färbt, auf Zusatz von Weingeist scheiden sich meistens schwarze Flocken eines fremden Körpers ab, die unlöslich in Alkohol, aber leicht löslich in Alkali sind; dieser Körper, der aber nicht jedes Mal entsteht, scheint eine Art Huminsäure und der Melangallussäure ähnlich zu sein. Die von den schwarzen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleisalz gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen die Viridinsäure als eine braune amorphe Masse, die sich leicht in Wasser lösst; mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine carminrothe Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser blaue Flocken abscheiden. Die braune Lösung der Säure färbt sich bei Zusatz von Alkalien sogleich dunkelgrün; auf Zusatz von Barytwasser fällt das Barytsalz als ein bläulich grüner Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet $= 2\,BaO . C_{14}H_6O_7 + 2\,HO$.

Viridinsaures Bleioxyd, $PbO.C_{14}H_6O_7$, wird durch Fällen der gelösten Säure mit essigsaurem Bleioxyd als ein grünlich blauer Niederschlag erhalten.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 75. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 57. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 193.

Viridinsaurer Kalk soll in den Caffeebohnen enthalten sein, und ihre Farbe bedingen.

8) Auf Zusatz von Kalk oder Baryt oxydirt sich die Caffeegerbsäure bei Luftzutritt und bildet auch Viridinsäure; in einer Lösung von saurem kohlensauren Kalk entsteht neben der Viridinsäure ein in Wasser besonders bei Gegenwart freier Säure unlöslicher violettschwarzer Körper, der nicht mit Kalk eine violettschwarze Verbindung liefert (Rochleder). *Fe.*

Caffeegerbsaure Salze, Chlorogensaure oder Caffeesaure Salze. Die Caffeegerbsäure ist eine schwache Säure, sie bildet Salze von wechselnder Zusammensetzung, dazu kommt, dass die Säure meistens noch etwas Kalk, Magnesia und Kali enthält, welche Basen sich schwierig ganz abscheiden lassen und in die Salze mit übergehen. Die Caffeegerbsäure, $C_{14}H_8O_7$ oder $C_{28}H_{16}O_{14}$, verbindet sich mit den Basen, wenigstens in den meisten Fällen, ohne Abscheidung von Wasser; die constanteste Verbindung scheint ein Doppelsalz mit Kali und Caffeesäure zu sein. Die Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien oxydiren sich schnell an der Luft und färben sich dunkel.

Caffeegerbsaurer Baryt. Wird die wässerige Lösung der Säure mit Barytwasser übersättigt, so entsteht ein hell- oder dunkelgelber Niederschlag, je nach der Menge von überschüssigem Barytwasser, der sich an der Luft unter Oxydation rasch bräunt.

Ein saures Barytsalz, $BaO . C_{28}H_{16}O_{14}$, wird erhalten, indem 1 Thl. in Wasser gelöste Säure mit Barytwasser genau gesättigt, darauf 1 Thl. Säure zugesetzt, die Flüssigkeit dann im Wasserbad verdunstet und dabei zuletzt etwas Alkohol zugesetzt wird. Die hinreichend concentrirte Flüssigkeit erstarrt zu einer farblosen durchsichtigen Gallerte, die zwischen Papier gepresst bei 100° C. getrocknet und gepulvert eine graugelbe erdige Masse darstellt.

Caffeegerbsaures Bleioxyd. Es ist hier eine Reihe von Salzen mit verschiedenem Gehalt an Bleioxyd dargestellt; die Salze stimmten zum Theil nur annähernd mit der Formel, oft weil sie ein Gemenge verschiedener Bleisalze sind, und weil sie wohl meistens noch etwas Kali, Kalk und Magnesia enhielten, dann verändern sie sich schon beim Trocknen an der Luft, wie die Farbe es zeigt.

$PbO . C_{28}H_{16}O_{14}$. Eine concentrirte wässerige Lösung der Säure giebt auf Zusatz von nicht zu viel Bleizucker einen weissen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung, der bei 100° C. zuerst zu einem grünen Oel schmilzt, und dann zu einer grünen, spröden, harzartigen Masse erhärtet.

$2PbO . C_{28}H_{16}O_{14}$ erhielt Payen mit dem aus den Caffeebohnen dargestellten Doppelsalz von gerbsaurem Kali und Caffeïn, indem er die alkoholische Lösung des Salzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd fällte, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete.

Rochleder erhielt ein Salz von derselben Zusammensetzung mit der aus dem Paraguaythee dargestellten Säure, indem er eine weingeistige Lösung der Säure in überschüssige weingeistige Lösung von Bleizucker goss und den Niederschlag mit Weingeist auswusch; der Niederschlag ist eigelb.

Rochleder erhielt die gleiche Verbindung ein Mal auch durch

Fällen der concentrirten wässerigen Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd; das Salz wiederholt darzustellen, gelang nicht.

$3\,PbO . C_{28} H_{16} O_{14}$ wurde in ähnlicher Weise wie das vorige Salz zufällig erhalten.

$4\,PbO . C_{28} H_{16} O_{14}$ wird so dargestellt, dass zu einer siedenden wässerigen Bleizuckerlösung das von Fett befreite Decoct der Caffeebohnen in kleinen Portionen zugesetzt ward; der voluminöse schleimige blassgelbe Niederschlag wird mit Weingeist abgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

$8\,PbO + 3\,C_{28} H_{16} O_{14}$ wird ähnlich wie das vorige Salz dargestellt, die Lösung der freien Säure wird zu der siedenden Lösung von überschüssigem Bleisalz gegossen, nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

$10\,PbO + 3\,(C_{28} H_{16} O_{14})$ wird beim Fällen von überschüssigem in Weingeist gelöstem Bleizucker mit einer weingeistigen Lösung der Caffeegerbsäure dargestellt, der Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

$15\,PbO + 4\,(C_{28} H_{15} O_{13})$ erhielt Rochleder, indem er eine unreine Lösung von Kalk haltender Säure, in wässerigem Weingeist gelöst, mit Bleizucker fällte; der gelbe Niederschlag enthält wechselnde Mengen Bleioxyd und ist daher ein Gemenge verschiedener Salze.

Nach vorstehenden Angaben werden Salze von wechselnder Zusammensetzung erhalten nach Art der Flüssigkeit, nach der Concentration der Lösung und auch wohl Temperatur, je nachdem mehr oder weniger Fällungsmittel genommen wird, und nach anderen Verhältnissen, so dass man es, wie es scheint, nicht in der Gewalt hat, Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung darzustellen.

Caffeegerbsaures Kali. Die Säure giebt mit Kali eine gelbe Lösung, die sich an der Luft schnell bräunt; Alkohol fällt aus der gelben Lösung ein unreines amorphes, in Wasser leicht lösliches Salz.

Ein Doppelsalz von caffeegerbsaurem Kali mit Caffeïn ist in den Caffeebohnen enthalten (s. d. Art. S. 622, Caffeïn S. 637, und Caffeïnsalze S. 646).

Caffeegerbsaures Kupferoxyd. Die durch Fällung aus sauren Lösungen erhaltenen Salze sind nach dem Trocknen grau, feucht auf 100° C. erhitzt, schmelzen sie zu grünen harzähnlichen Massen, sie lösen sich bei Zusatz von Ammoniak in Wasser mit grüner oder blauer Farbe.

Die aus basischen Lösungen erhaltenen Kupfersalze sind grün gefärbt. Weder die einen noch die anderen Niederschläge zeigen constante Zusammensetzung. *Fe.*

Caffeesäure, aromatische (von Pfaff). Nach seiner Untersuchung der Caffeebohnen glaubte Pfaff annehmen zu dürfen, dass dieselben neben der Caffeegerbsäure noch eine eigenthümliche an Kalk und Magnesia gebundene Säure enthalte, die er aromatische Caffeesäure nannte, weil sie die Ursache des bekannten beim Rösten von Caffee sich entwickelnden Aromas sei. Nach Rochleder's [1]) späterer Untersuchung enthalten die Caffeebohnen ausser der sogenannten Caffeegerbsäure nur eine geringe Menge Citronsäure (ein paar Gran in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 199. — [2]) Ebendas. Bd. LXXXI, S. 195.

einem Pfd. Bohnen), so dass Pfaff's Caffeesäure nicht existirt; früher halte Rochleder[2]) diese Säure als eigenthümlich angenommen, und ihre Formel zu $C_{16}H_8O_{14}$ (die der Caffeegerbsäure zu $C_{16}H_9O_8$) angegeben. Als er zur Darstellung der Caffeesäure die Abkochung der Bohnen durch partielle Fällung mit Bleizucker zersetzte, so fiel alle Citronsäure zuerst nieder; wurden die späteren Niederschläge mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so enthielt die Flüssigkeit nur reine Caffeegerbsäure, und der beim Eindampfen des Filtrats bleibende Rückstand löst sich bis auf einige unwägbare Flocken vollständig in Alkohol.

Nach Pfaff wird die Caffeesäure so dargestellt, dass man die zur Entfernung des Fettes mit heissem Alkohol behandelten Caffeebohnen mit Wasser auskocht, die Lösung mit essigsaurem Blei fällt, den Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zur Syrupsdicke eindampft und dann mit dem gleichen Gewicht Alkohol mengt, hierbei löst sich Caffeegerbsäure, während unreine Caffeesäure, etwas Kali, Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd haltend, als weisser lockerer Rückstand bleibt. Dieser Rückstand wird mit Wasser gekocht, oder besser mit etwas Schwefelsäure versetzt, und mit absolutem Alkohol behandelt, wobei die reine Caffeesäure in Lösung gehen soll. Die so erhaltene Caffeesäure bildet im trockenen Zustande bräunliche durchscheinende Blättchen, welche sich leicht in Wasser lösen, Lackmus röthen, und beim Erhitzen sich zersetzen mit intensivem Geruch nach gebranntem Caffee, ohne Aufblähen und ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen. Die Lösung der Säure wird durch Barytwasser gelblich gefällt, nicht durch Kalkwasser, durch Eisenchlorid oder Kupferoxyd-Ammoniaksalz. Die gelöste Säure färbt sich an der Luft braun. Diese letztere Erscheinung, welche die reine Caffeegerbsäure nicht zeigt, sowie das andere Verhalten beim Erhitzen, das Auftreten eines stärkeren Caffeegeruchs, rührt nach Rochleder gerade von dem Gehalt an Alkali her.

Ob die Caffeebohnen neben der sogenannten Caffeegerbsäure noch etwa eine der Gallussäure entsprechende Caffeesäure enthalten, wie Gerhardt vermuthet, ist durch die vorhandenen Untersuchungen in keiner Weise angedeutet. *Fe.*

Caffeesurrogate s. unter Caffeebohnen.

Caffeïn, Coffeïn, Caffeestoff, Caffeebitter, Theïn, Guaranin. Eine der stickstoffreichsten organischen Basen. Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_4$; im krystallisirten Zustand $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2\,aq.$ Rationelle Formel ist nicht mit Sicherheit bekannt, nach Rochleder vielleicht $HCy . C_2H_5N . C_{12}H_4N_2O_4$, wo die letzte Verbindung dem Radical der Harnsäure vielleich homolog ist. Weltzien giebt die Formel:

$$\left.\begin{array}{l} C_2O_2.C_2N \\ C_6O_2.C_2H_3 \\ C_2H_3.C_2H_3.H \end{array}\right\} N_3.$$

Das Caffeïn ward (1820) fast gleichzeitig von Runge[1]), von Pelletier und Caventou[2]) und von Robiquet aus dem Caffee dargestellt; Jobst[3]) (1838) und, unabhängig von ihm, Mulder[4]) fanden,

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XXXI, S. 308. — [2]) Journ. de pharm. (1826) T. XII, p. 229. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 63. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 280.

dass das von Oudry entdeckte Theïn identisch sei mit Caffeïn, Martius[1]) fand, dass das von ihm in der Guarana entdeckte Guaranin auch Caffeïn sei. Stenhouse[2]) fand dann dieselbe Base in dem Paraguaythee, van Corput und nach ihm Stenhouse stellten es aus den Caffeeblättern dar.

Pfaff und Liebig[3]) hatten zuerst die Zusammensetzung des Caffeïns richtig bestimmt; Atomgewichtsbestimmungen zeigten, dass die von ihnen angegebene Formel $C_8 H_5 N_2 O_4$ verdoppelt werden müsse; Dumas und Pelletier[4]) hatten früher die unrichtige Formel $C_5 H_3 N O_2$ aufgestellt. Das Caffeïn ist hauptsächlich von Péligot[5]), Stenhouse[6]) und Rochleder[7]) untersucht, namentlich hat Letzterer die Zersetzungsproducte genau studirt. Herzog[8]) erkannte zuerst, dass es sich mit Säuren zu bestimmten Verbindungen vereinige.

Caffeïn findet sich in den rohen, und fast in gleich grosser Menge in den gerösteten Bohnen; ward stark erhitzt, so verflüchtigt sich jedoch merkbar Caffeïn, was sich direct nachweisen lässt, wenn man die beim stärkeren Erhitzen entweichenden Dämpfe auffängt; der Gehalt an Caffeïn in den Caffeebohnen wird sehr verschieden angegeben, was zum Theil von den Sorten, dem Grad der Reife, der Zeit der Ernte u. s. w. abhängen, zum Theil auch in der Untersuchungsweise liegen mag; Stenhouse fand in verschiedenen Caffeesorten im Mittel 0,8 bis 1,0 Proc., als Minimum im Plantagen-Ceylon 0,5 Proc. Versmann fand im Brasilien-Caffee im Durchschnitt 0,47 Proc., Robiquet und Boutron fanden in verschiedenen Sorten 0,2 bis 0,4 Proc. und zwar am wenigsten im Domingo-, am meisten im Martinique-Caffee, im Mokkacaffee 0,26 Proc. Puccetti erhielt aus 100 Caffee 0,35, Pollacci[9]) 0,5 Caffeïn. Payen[10]) hat früher den Gehalt an freiem Caffeïn im Mittel zu 0,8 angegeben.

In den stark gedörrten Caffeeblättern von Sumatra fand Stenhouse 1,26 Caffeïn, vorsichtig getrocknet enthalten sie vielleicht bis zu 1,5 Proc.

Merkbar reicher als die Caffeebohnen sind die Theeblätter. Péligot fand im 100 Haysanthee 2,5 bis 3,4; im Perlthee (Gunpowderthee) 2,2 bis 4,1 Caffeïn; Stenhouse fand im grünen Thee 0,82 Proc., in verschiedenen Sorten schwarzen Thee 0,9 bis 2,1 Proc. Theïn; im

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 93. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 366; Bd. LXXXIX, S. 244. — [3]) Schweigger's Journ. Bd. LXI, S. 487; Bd. LXIV, S. 372; Annal. d. Pharm. Bd. I, S. 17. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIV, p. 163.

[5]) Journ. d. Pharm. (1843) Septbr.; Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. LXXXII, S. 340. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 366; Bd. XLVI, S. 227; Bd. LXXXIX, S. 244. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 231; Bd. LXIX, S. 120; Bd. LXXI, S. 1; Bd. LXXIII, S. 56. — [8]) Archiv d. Pharm. Bd. XIII, S. 257; Bd. XV, S. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 344; Bd. XXIX, S. 171. — [9]) Cimento de Matteucci e Piria T. V, p. 396; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 412.

[10]) Payen (Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 122) giebt an, dass 100 Thle. Bohnen im Mittel 0,8 freies Caffeïn und 3,5 bis 5,0 (Mittel 4,2) Caffeïn-Doppelsalz enthalten; das letztere enthält nun nach seiner Angabe (a. a. O. p. 115) in 100 Thln. 29,0 Caffeïn, danach sind in 4,2 Doppelsalz 1,2 Caffeïn; der Gesammtgehalt an Caffeïn wäre also 2,0 Proc., was die Angabe aller anderen Chemiker bedeutend übersteigt; die Quantität des Doppelsalzes soll daher wohl 0,3 bis 0,5 Proc. betragen, dann ist der gesammte Gehalt etwa 0,9 Proc. Caffeïn, was mit anderen Bestimmungen zusammentrifft.

Congothee 2,55, im schwarzen Thee von Kemaou in Ostindien 1,97 Caffeïn. Mulder fand im 100 Haysan 0,43 bis 0,60 und im Congothee 0,36 bis 0,65 Caffeïn.

Der Paraguaythee, aus den getrockneten und fast gerösteten Blättern von *Ilex paraguayensis*, der zur Bereitung des als Maté bezeichneten Infusums in Brasilien, Peru, Chili u. s. w. so allgemein im Gebrauch ist, enthält nach Stenhouse 1,1 bis 1,2 Proc. Theïn.

Die Guarana, eine Art Chocolade, wird aus den Samen von *Paullinia sorbilis*, aus der Familie des Sapindaceen, dargestellt, indem man die schwarzen Samen gestossen röstet und dann mit Wasser zu einem Teig angemacht in Brode formt. Stenhouse[1]) fand in 100 Thln. derselben 5,1 Caffeïn; die Guarana ist also bei weitem reicher an dieser Base als Caffee oder Thee. Auffallend ist es, dass Caffee, Thee, Paraguaythee und Guarana, Substanzen, welche alle zur Bereitung eines belebend und kräftigend wirkenden Getränks dienen, den gleichen Bestandtheil das Caffeïn enthalten, und dadurch schon wird man zu der Vermuthung geführt, dass dieser Stoff einen besonders wirksamen Bestandtheil der genannten verschiedenen Getränke ausmache.

Das Caffeïn ist in der Caffeebohne wie im chinesischen Thee, im Paraguaythee und in der Guarana an Säuren gebunden, die man als Gerbsäure bezeichnet hat, und die zum Theil vielleicht identisch sind (s. Caffeegerbsäure); ein Theil der Base ist in den Caffeebohnen mit dieser Säure und mit Kali zu einem Doppelsalz verbunden.

Die Methoden zur Darstellung von Caffeïn beruhen darauf, dass die Auszüge der Pflanzensubstanz mit Kalk, Magnesia oder Bleioxyd behandelt werden, um die Gerbsäure von dem Alkaloid zu trennen. Runge erhielt das Caffeïn, indem er den wässerigen Auszug von Caffeebohnen mit Bleizucker und Bleiessig ausfällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdampft und den Rückstand mit Weingeist auszieht.

Robiquet so wie Pelletier und Caventou versetzen den weingeistigen oder wässerigen Auszug von Caffeebohnen mit überschüssigem Kalk oder Magnesia, der Niederschlag, der alles Caffeïn enthält, wird ausgewaschen, um zuerst die fremden Bestandtheile zu entfernen; bei fortgesetztem Waschen löst sich das Caffeïn auf und wird dann durch Abdampfen krystallisirt.

Robiquet und Berthémot versetzen das wässerige Caffeedecoct mit etwas kohlensaurem Natron, und setzen dann eine starke Auflösung von Gerbsäure (Galläpfeldecoct) hinzu, um alles Caffeïn zu fällen; der Niederschlag wird getrocknet mit Kalkhydrat gemengt, und dann mit Alkohol ausgekocht, wobei sich das Caffeïn löst. Mulder kocht Theeblätter unter Zusatz von Kalk und Bleioxyd, oder am besten Magnesia mit Wasser aus, dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit Aether aus, bei dessen Verdampfen das Caffeïn krystallisirt.

Am einfachsten verfährt man so, dass man Caffeebohnen, besser grünen oder schwarzen Thee (der Theestaub lässt sich hier gut verwenden), mit Wasser auskocht, nach dem Coliren die Flüssigkeit mit etwas überschüssigem Bleiessig (Péligot nimmt auch noch etwas moniak) versetzt, sie erwärmt oder kocht, und nach dem Absetzen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 126.

filtrirt und auswäscht. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Masse von dem Schwefelblei abfiltrirt und zuletzt im Wasserbad zur Krystallisation verdampft. Das Schwefelblei wirkt hier zugleich entfärbend, und daher ist die Fällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff zweckmässig; man kann aber auch statt Schwefelwasserstoffgas verdünnte Schwefelsäure anwenden; beim Eindampfen des Filtrats krystallisirt dann, wenn nicht zuviel Säure zugesetzt war, zuerst wohl Caffeïn; beim weiteren Concentriren der Flüssigkeit bleibt die Base durch die überschüssige Säure gelöst, man muss dann mit Wasser verdünnen, mit Tannin fällen, aus dem Niederschlag das Caffeïn durch kochendes Wasser ausziehen, und das Filtrat nach Abscheidung von etwas gelöstem Gerbstoff durch Bleioxyd zum Krystallisiren abdampfen,

Versmann[1]) mischt 10 Pfd. Caffeepulver mit 2 Pfd. Aetzkalk. der vorher mit Wasser gelöscht ist, und zieht das trockene Gemenge in einem Verdrängungsapparat mit Weingeist von 88^0 Tr. aus. Der Rückstand kann nach dem Trocknen gepulvert, dann wieder in den Apparat gebracht, und nochmals extrahirt werden. Aus den klaren Lösungen wird der Alkohol abdestillirt, und die wässerige Flüssigkeit nach Abfiltriren von dem abgeschiedenen Fett zum Krystallisiren verdampft.

Puccetti[2]) dampft das Decoct der Caffeebohnen zur Extractconsistenz ein, behandelt die Masse mit Alkohol, wobei eine harzartige, dem Vogelleim ähnliche Substanz zurückbleibt; die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssigem Aetzkalk versetzt, das Filtrat abgedampft, wonach die Base unrein krystallisirt. Aus Theeblättern stellt er das Caffeïn dar, indem er die wässerige Abkochung zur Extractdicke abdampft, den Rückstand mit kohlensaurem Kali (auf 8 Thle. Thee 1 Thl. Salz) mischt und unmittelbar oder nach dem Eintrocknen und Pulvern mit Alkohol auszieht; die filtrirten Flüssigkeiten werden abdestillirt, worauf aus dem Rückstand unreines Caffeïn krystallisirt.

Vogel[3]) digerirt die gepulverten Caffeebohnen einige Tage mit Benzol, die Flüssigkeit wird filtrirt, durch Destillation das Benzol wieder gewonnen und der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, wobei sich Caffeïn löst, während Fette ungelöst bleiben. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung krystallisirt das Caffeïn. Heijnsius[4]) stellt das Caffeïn aus Theestaub durch Sublimation dar, er erhitzt die Masse zu dem Ende in dem von Mohr zum Subliminren von Benzoësäure angewandten Apparat (s. Bd. II, 1, S. 829) bei allmälig steigender Temperatur. Es sublimirt hier ein grosser Theil der Base theils rein theils verunreinigt. Diese Methode ist einfach, aber dennoch nicht zweckmässig, weil das unreine Caffeïn sich beim Erhitzen zum Theil zersetzt, daher die Ausbeute gering ist. Stenhouse hatte früher das Decoct von Caffee oder Thee zuerst mit Bleizucker gefällt, die filtrirte Flüssigkeit abgedampft und dann sublimirt.

Aus Theeblättern wie aus Paraguaythee und aus Guarana lässt sich das Caffeïn in gleicher Weise wie aus den Caffeebohnen darstellen;

---

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXVIII, S. 148; Pharm. Centralbl. 1851, S. 887; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 474. — [2]) Cimento de Matt. e Piria, T. I, p. 118; Pharm. Centralbl. 1855, S. 919; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 566.
[3]) Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern 1858, S. 27; Chem. Centralbl. 1858, S. 362; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 642. — [4]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 73.

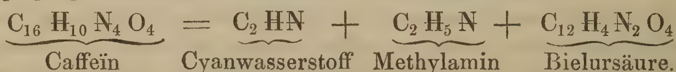
die Guarana wäre zur Gewinnung der Base besonders geeignet, da sie dieselbe verhältnissmässig am reichlichsten enthält.

Das Caffeïn wird nach den angegebenen Methoden meistens noch etwas unrein erhalten; durch Abpressen der Krystalle zwischen Papier, Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser mit oder ohne Zusatz von Thierkohle lässt es sich leicht rein darstellen.

Das reine Caffeïn krystallisirt in schneeweissen, langen, seidenartigen Nadeln, aus concentrirten Lösungen erhalten, sind sie undurchsichtig, biegsam und schwierig zu Pulver zu zerreiben; die beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen gebildeten Krystalle sind durchsichtig und unbiegsam. Das Caffeïn ist geruchlos, es schmeckt wenig bitter, etwas an Cacao erinnernd; es löst sich in Aether weniger leicht als in Wasser und Alkohol; nach Mulder löst sich 1 Thl. krystallisirtes Caffeïn bei gewöhnlicher Temperatur in 93 Thln. Wasser, 158 Thln. absoluten Alkohol, 298 Thln. Aether; 1 Thl. der wasserfreien Krystalle soll 98 Thle. Wasser, 197 Thle. Alkohol und 794 Thle. Aether zur Lösung bedürfen. In heissem Wasser löst es sich ziemlich reichlich, so dass eine siedend gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Das krystallisirte Caffeïn verliert bei 120^0 bis 150^0 C. 8,4 Proc. oder 2 Aeq. Krystallwasser; die trockenen Krystalle sind matt und glanzlos und leicht zerreiblich. Die Base schmilzt bei 178^0 C. zu einer farblosen Flüssigkeit, sie sublimirt bei 384^0 C. in weissen Dämpfen, die sich zu feinen Nadeln verdichten; das Caffeïn verflüchtigt sich hierbei vollständig aber nur, wenn es rein ist und in nicht zu grosser Menge vorsichtig erhitzt wird; sonst wird ein Theil desselben zersetzt.

Charakteristisch für das Caffeïn ist sein Verhalten beim Erhitzen mit Salpetersäure auf Zusatz von Ammoniak (s. unten, unter Verwandlungen 3) und nach Delffs auch sein Verhalten gegen Jodquecksilber (s. unter Caffeïnsalze S. 645).

Verwandlungen des Caffeïns. Die Zersetzungsproducte des Caffeïns sind namentlich von Rochleder[1]) näher studirt, der durch die hierbei entstehenden Producte veranlasst ward, anzunehmen, dass im Caffeïn Cyanwasserstoff, Methylamin und eine Atomgruppe $C_{12}H_4N_2O_4$ enthalten sei, welche er Bielursäure nennt:



$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_4O_4}_{\text{Caffeïn}} = \underbrace{C_2HN}_{\text{Cyanwasserstoff}} + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin}} + \underbrace{C_{12}H_4N_2O_4}_{\text{Bielursäure.}}$$

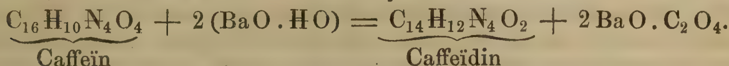
Die Bielursäure hat ihren Namen daher, weil sie sich von der in der Harnsäure hypothetisch angenommenen Urilsäure, $C_8N_2O_4$ (s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 793), durch C_4H_4 unterscheidet, wahrscheinlich mit ihr homolog ist; bei Zerlegung des Caffeïns entstehen nun aus der Bielursäure Producte, die sich von den in vieler Beziehung ähnlichen Zersetzungsproducten der Harnsäure durch C_4H_4 unterscheiden. Die aus dem Caffeïn entstehenden Verbindungen können der Zusammensetzung nach daher als Aethyl- oder Bimethylverbindungen der entsprechenden Harnsäure-Producte angesehen werden (s. unten).

1) Durch Alkalien. Eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali zersetzt beim Kochen das Caffeïn, wobei neben anderen Pro-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 120; Bd. LXXI, S. 1; Bd. LXXIII, S. 56.

ducten Methylamin und Cyankalium entstehen. Auch beim Erhitzen mit Natron-Kalk entsteht Cyanalkalimetall, was sich durch Entwickelung von Blausäure auf Zusatz von Säuren zeigt.

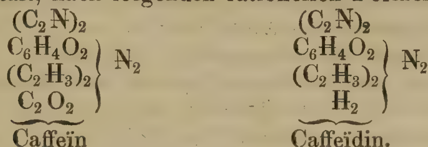
Barytwasser zersetzt das Caffeïn beim Kochen, nach früheren Angaben soll sich cyansaures und kohlensaures Salz bilden neben Ammoniak und bei fortgesetztem Kochen bei Abschluss der Luft soll ameisensaurer Baryt entstehen. In neuester Zeit hat Strecker[1]) gefunden, dass hierbei kohlensaurer Baryt und Caffeïdin entsteht:



$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_4O_4}_{\text{Caffeïn}} + 2(BaO.HO) = \underbrace{C_{14}H_{12}N_4O_2}_{\text{Caffeïdin}} + 2BaO.C_2O_4.$$

In Folge einer gleichzeitigen weitergehenden Zersetzung eines Theils Caffeïn bildet sich zugleich Methylamin und Ammoniak neben einer noch nicht genauer untersuchten Säure.

Das Caffeïdin $C_{14}H_{12}N_4O_2$ lässt sich als eine Ammoniakbase betrachten, die sich von dem Caffeïn unterscheidet, dadurch dass sie H_2 für C_2O_2 enthält, nach folgenden rationellen Formeln:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2N)_2\\ C_6H_4O_2\\ (C_2H_3)_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Caffeïn}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2N)_2\\ C_6H_4O_2\\ (C_2H_3)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Caffeïdin.}}$$

Diese Basen entsprechen sonach dem Cyananilin $\left.\begin{matrix}(C_2N)_2\\ (C_{12}H_5)_2\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$ insofern auch hier 2 Aeq. Cyan ausserhalb des Ammoniaktypus vorhanden sind.

Das Caffeïdin ist eine starke Base, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen hinterlassen beim Eintrocknen eine gummiartige alkalische Masse. Das schwefelsaure Caffeïdin $C_{14}H_{12}N_4O_2 . 2HO . S_2O_6$ krystallisirt in schönen farblosen Prismen; es reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser, aber wenig in Alkohol.

Mit Ammoniumpolysulfuret gekocht, zerlegt sich die Base, und es bildet sich vorübergehend Rhodanammonium, wie die Reaction auf Eisenchlorid zeigt.

2) Durch concentrirte Schwefelsäure. Caffeïn löst sich in Vitriolöl beim Erhitzen unter Schwärzung; die dabei entstehenden Producte sind nicht weiter untersucht.

3) Durch Salpetersäure. Salpetersäure wirkt sehr langsam auf Theïn, und man glaubt deshalb, es werde nicht zersetzt; wird es aber mit überschüssiger Säure (3 bis 4 Thln.) einige Zeit gekocht, so entwickelt sich Stickoxyd und die Flüssigkeit färbt sich gelb; wird sie dann bei gelinder Wärme eingedampft und mit wenig Ammoniak versetzt, so entsteht eine schöne rothe Farbe ähnlich der des Murexids; dieses Verhalten des Caffeïns ist so eigenthümlich und charakteristisch, dass man dadurch die Gegenwart desselben erkennen kann. — Bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure wird die Flüssigkeit farblos, und färbt sich dann nicht mehr auf Zusatz von Ammoniak; bei dieser fortgesetzten Einwirkung der Säure hat sich Cholestrophan (Nitrotheïn; s. S. 644) gebildet.

[1]) Noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

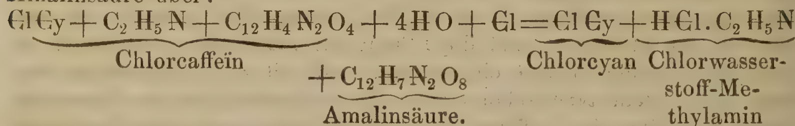
4) Durch Chlor. Die Einwirkung von Chlor auf Caffeïn ist am vollständigsten untersucht. Chlorgas und chlorsaures Kali mit Salzsäure bewirken die gleichen Umsetzungen.

Wird die Base mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und Chlorgas eingeleitet, so erwärmt sich die Flüssigkeit und die Krystalle lösen sich nach und nach auf; je nach der Dauer entstehen hierbei verschiedene Producte. Wenn man das Einleiten von Chlorgas unterbricht, so lange noch etwas Caffeïn unzersetzt ist (was sich bei einer Probe auf Zusatz von etwas Kalilauge durch den entstehenden Niederschlag erkennen lässt), so erhält man eine Flüssigkeit, welche auf die Haut gebracht diese wie Alloxan schön roth färbt, und mit Eisenoxydulsalz und Kali versetzt eine prachtvoll blaue Färbung giebt. Die Flüssigkeit enthält dann ausser etwas unzersetztem Caffeïn und freiem Chlor viel Salzsäure und Chlorwasserstoff-Methylamin, noch ein Chlor haltendes Caffeïn, einen flüchtigen die Augen zu Thränen reizenden und Kopfschmerzen verursachenden Körper, der nach näherer Untersuchung Chlorcyan ist, eine sehr schwache Säure, die Amalinsäure, und ein Zersetzungsproduct derselben das Cholestrophan.

Wenn man die mit Chlor behandelte Caffeïnlösung allmälig verdampft, so bilden sich zuerst körnige Krystalle von Amalinsäure, und bald scheiden sich dann weisse Flocken und Rinden von Chlorcaffeïn ab. Wird die Flüssigkeit abfiltrirt, so bleibt beim Verdunsten der Mutterlauge ein röthlich gelber Syrup, aus dem sich beim Erkalten Cholestrophan abscheidet, welches durch Abpressen zwischen feiner Leinwand von der salzsaures Methylamin enthaltenden Lösung getrennt wird. Schwarzenbach[1]) benutzt das Verhalten des Caffeïns um selbst geringe Spuren zu erkennen; er dampft es mit Chlorwasser zur Trockne ab, der rothe Rückstand wird beim Erhitzen gelb, durch Ammoniak aber wieder roth.

Chlorcaffeïn.

Formel: $C_{16}H_9ClN_4O_4$. Dieses Chlor enthaltende Substitutionsproduct des Caffeïns, in der angegebenen Weise erhalten, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser als leichte voluminöse Masse, oder beim Krystallisiren aus Alkohol in feinen Nadeln erhalten. Es entsteht wohl zuerst aus dem Caffeïn, und man kann es dann als eine Verbindung von Chlorcyan mit Methylamin und Bielursäure ansehen. Bei andauernder Einwirkung von Chlor entweicht dann Chlorcyan, zugleich bildet sich unter Zersetzung von Wasser Chlorwasserstoff-Methylamin, und die Bielursäure geht unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in Amalinsäure über:



$$\underbrace{ClCy + C_2H_5N + C_{12}H_4N_2O_4}_{\text{Chlorcaffeïn}} + 4HO + Cl = \underbrace{ClCy}_{\text{Chlorcyan}} + \underbrace{HCl.C_2H_5N}_{\text{Chlorwasserstoff-Methylamin}} + \underbrace{C_{12}H_7N_2O_8}_{\text{Amalinsäure.}}$$

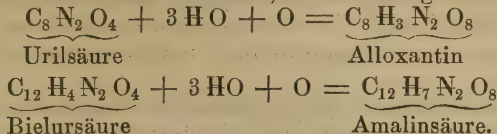
Amalinsäure.

Bimethylalloxantin nach Gerhardt. Formel: $C_{12}H_7N_2O_8$; diese Verbindung lässt sich, nach Gerhardt, betrachten als trockenes Alloxantin[2]) ($C_8H_3N_2O_8$), in welchem 2 Aeq. H ersetzt sind durch

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 468.

[2]) Das bei 100°C. getrocknete Alloxantin ist = $C_8H_5N_2O_{10}$, bei 200°C. ge-

Methyl: $C_8H(C_2H_3)_2N_2O_8$. Rochleder nimmt an, dass die Amalinsäure aus der Bielursäure, dem Paarling des Caffeïns, in gleicher Weise entstehe, wie das Alloxantin aus der Urilsäure, dem Paarling der Harnsäure:



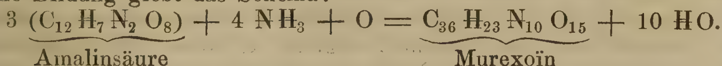
$$\underbrace{C_8N_2O_4}_{\text{Urilsäure}} + 3\,HO + O = \underbrace{C_8H_3N_2O_8}_{\text{Alloxantin}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2O_4}_{\text{Bielursäure}} + 3\,HO + O = \underbrace{C_{12}H_7N_2O_8}_{\text{Amalinsäure.}}$$

Die beim Behandeln von Caffeïn mit Chlor erhaltene Lösung giebt beim Abdampfen unreine Amalinsäure; diese wird, um sie zu reinigen, zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht, worauf der Rückstand in kochendem Wasser gelöst wird; beim sehr langsamen Erkalten krystallisirt die Amalinsäure dann in grossen dem Alloxantin ähnlichen Krystallen. Diese sind durchsichtig und farblos, färben sich an der Luft röthlich. Die Amalinsäure ist löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Krystalle röthen Lackmus und werden durch dessen Ammoniakgehalt selbst geröthet; sie verlieren bei 100 C. nichts an Gewicht, bei höherer Temperatur schmelzen sie und werden zuerst gelb, dann roth, zuletzt braun, und lösen sich dann in Wasser mit der Farbe von übermangansaurem Kali; beim stärkeren Erhitzen verflüchtigen sie sich unter Entwickelung von Ammoniak und Zurücklassung von etwas Kohle; bei der trockenen Destillation bildet sich ein krystallinischer und ein ölartiger Körper.

Die Amalinsäure macht, wie Alloxan, auf der Haut rothe Flecke, und ertheilt ihr dabei einen widrigen Geruch; Silbersalze werden dadurch leicht zersetzt, es scheiden sich schwarze Flocken von metallischem Silber ab; die Säure färbt sich mit Eisenoxydulsalz und Alkali indigblau; in Berührung mit Kali, Natron und Baryt wird sie veilchenblau; diese Farbe verschwindet bei Ueberschuss von Base bald, bei Ueberschuss von Amalinsäure ist sie etwas beständiger; beim Erwärmen mit den Basen verschwindet die Farbe sogleich, wird Baryt angewendet, so entsteht dann ein weisser gallertartiger Niederschlag.

In Berührung mit Luft, Ammoniak und Feuchtigkeit färbt sich die Amalinsäure schnell rosenroth; bei längerer Einwirkung geht die Farbe bald in Violett und dann in Braunroth über; es bildet sich hier ein Zersetzungsproduct, das Rochleder Murexoïn nennt, wegen seiner Beziehung zum Murexid. Um es rein zu erhalten, löst man die Masse in warmen Weingeist oder in Wasser von 90°C., beim Erkalten schiesst das Murexoïn in zinnoberrothen vierseitigen Prismen an, von welchen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe zurückwerfen. Die Zusammensetzung des Murexoïns ist, nach Rochleder, $C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$; seine Bildung giebt das Schema:



$$3\,\underbrace{(C_{12}H_7N_2O_8)}_{\text{Amalinsäure}} + 4\,NH_3 + O = \underbrace{C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}}_{\text{Murexoïn}} + 10\,HO.$$

Es kann dann als Murexid ($C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$) angesehen werden, in welchem 6 Aeq. Wasserstoff durch 6 Aeq. Methyl vertreten, und ein Aequivalent Wasser abgeschieden ist: $C_{24}H_5(C_2H_3)_6N_{10}O_{15}$.

Gerhardt hält die Formel $C_{24}H_{16}N_6O_{12}$ für wahrscheinlicher,

---

trocknet $= C_8H_2N_2O_7$; gegenüber dem bei 100°C. getrockneten Alloxantin enthält also die Amalinsäure weniger Wasser, analog ist die Zusammensetzung der übrigen Zersetzungsproducte des Caffeïns verglichen mit den entsprechenden Derivaten der Harnsäure.

das ist Tetramethylmurexid, $C_{16}H_4(C_2H_3)_4N_6O_{12}$, für das Murexid nimmt Gerhardt die Formel $C_{16}H_8N_6O_{12}$.

Das Murexoïn giebt mit Wasser eine rothe Lösung wie Murexid, sie wird durch Kali nicht blau sondern farblos, auch beim Verdampfen entfärbt sie sich; mit Eisenoxydulsalz und Ammoniak giebt sie eine blaue Lösung.

Amalinsäure löst sich in überschüssiger concentrirter Lösung von saurem-schwefligsauren Ammoniak mit blassgelber Farbe, beim Kochen wird die Lösung zuerst dunkelgelb, und erstarrt dann zu einem Brei von weissen seideglänzenden Nadeln, wobei die gelbe Farbe verschwindet.

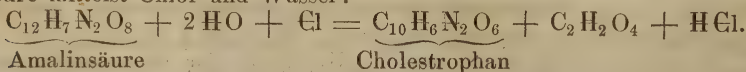
Die Zusammensetzung dieses schwefelfreien Körpers drückt die Formel $C_{20}H_{14}N_4O_{11}$ aus. Rochleder und Schwarz[1]) betrachteten ihn daher als eine Verbindung von $C_{10}H_7N_2O_7$ mit $C_{10}H_8N_2O_5$ (minus 1 Aeq. Wasser), das sind Körper, die sich zur Oxalursäure und zum Murexan der Harnsäure verhalten, wie die Amalinsäure zum Alloxantin; nach Gerhardt's Ansicht über die Constitution der Amalinsäure (Bimethylalloxantin) kann man sie daher als Bimethyloxalursäure $[C_6H(C_2H_3)_2N_2O_7]$ und Bimethylmurexan $[C_6H_2(C_2H_3)_2N_2O_5]$ bezeichnen.

Dieser Körper löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwierig oder gar nicht, nur in Säuren ist er leicht löslich; die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid auch auf Zusatz von Alkohol oder Aether keinen Niederschlag; bleibt die saure Lösung mit Platinchlorid gemengt längere Zeit stehen, so findet eine Zersetzung statt, und es scheiden sich lichtgelbe Krystalle aus, welche 58,8 Proc. Platin enthalten, was der Verbindung N_2H_6PtCl (Reiset's Salz) entsprechen würde; ob sich dann gleichzeitig ein anderer Körper $C_{20}H_8N_2O_{12}$ bildet, ist um so mehr nur Vermuthung, da auch von dem Platinsalz nur das Platin bestimmt ward, seine Zusammensetzung also noch bezweifelt werden kann.

Die Krystalle $C_{20}H_{14}N_4O_{11}$ färben sich, wenn feucht, an der Luft durch Einwirkung von Ammoniak leicht rosenroth; beim Erhitzen zersetzen sie sich leicht, und es bildet sich ein theils farbloser theils purpurfarbener Rauch, in dem sich deutlich Krystallflitterchen erkennen lassen.

Cholestrophan.

Nitrotheïn von Stenhouse, Bimethylparabansäure von Gerhardt. Formel: $C_{10}H_6N_2O_6$. Das Cholestrophan steht zur Parabansäure ($C_6H_2N_2O_6$) in demselben Verhältniss wie die Amalinsäure zum Alloxantin, und kann daher auch als Bimethylparabansäure $C_6(C_2H_3)_2N_2O_6$ bezeichnet werden. Der Körper ward zuerst von Stenhouse[2]) durch Kochen von Theïn mit Salpetersäure erhalten, und deshalb Nitrotheïn genannt, obgleich es keine Nitroverbindung ist. Er entsteht auch, nach Rochleder, durch Oxydation von Amalinsäure mittelst Chlor und Wasser:



$$\underbrace{C_{12}H_7N_2O_8}_{\text{Amalinsäure}} + 2\,HO + Cl = \underbrace{C_{10}H_6N_2O_6}_{\text{Cholestrophan}} + C_2H_2O_4 + HCl.$$

---

[1]) Ber. d. Wiener Akad. Bd. XII, S. 190; Pharm. Centralbl. 1854, S. 701; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 503.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 371; Bd. XLVI, S. 229.

Es müsste hierbei also noch Ameisensäure oder Zersetzungsproducte derselben entstehen, was bis jetzt nicht nachgewiesen wurde. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist wird das Cholestrophan beim Erkalten in zuweilen zolllangen und zollbreiten silberglänzenden Blättchen erhalten, die durch rasches Erkalten dargestellt oft irisiren; beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung wird es zuweilen oft in grossen Rhomboëdern erhalten. Die Blättchen haben grosse Aehnlichkeit mit Cholesterin, daher der Name „Cholestrophan." Bei 100° C. sublimirt es in dem Naphtalin ähnlichen Blättchen; mit Kalilauge gekocht zerfällt dieser Körper analog der Parabansäure und bildet Oxalsäure, Kohlensäure und Aethylamin (nach Rochleder), wonach man es als eine Aethylparabansäure [$C_6 H (C_4 H_5) N_2 O_6$] ansehen könnte.

Nachtrag.

Nach einer neueren Untersuchung von Strecker kann Caffeïn künstlich dargestellt werden, wenn man die bei 140° C. getrocknete Silberverbindung des Theobromins $AgO . C_{14} H_7 N_4 O_3$ mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren 10 bis 12 Stunden auf 100° C. erhitzt, und den Rückstand mit kochendem Aether auszieht; beim Verdampfen des Filtrats bleibt das Caffeïn zurück. Das Theobromin-Silber $AgO . C_{14} H_7 N_4 O_3$ bildet mit Jodmethyl $C_2 H_3 I$ = Jodsilber AgI und Caffeïn $C_{16} H_{10} N_4 O_4$.

Nach Strecker verliert das Caffeïn bei 100° C. alles Krystallwasser; bei 130° C. verflüchtigt es sich in merkbarer Menge, und nimmt daher fortwährend an Gewicht ab. Es schmilzt bei 234° bis 235° C. *Fe.*

Caffeïnsalze. Das Caffeïn ist eine schwache Base, sie reagirt für sich nicht basisch, verbindet sich aber doch mit Säuren; die Salze werden aber meistens leicht durch überschüssiges Wasser zersetzt, indem die Base sich abscheidet. Herzog[1]), später Nicholson[2]) u. A. haben die Caffeïnsalze untersucht.

Eine Lösung von Caffeïn in Chlorwasserstoffsäure fällt nicht die Lösungen von Zinnchlorür, essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Quecksilberoxydul.

Kocht man das salzsaure Caffeïn mit einer Lösung von Eisenchlorid, so entsteht beim Erkalten ein rothbrauner Niederschlag, der vollständig in kaltem Wasser löslich ist; wahrscheinlich ist es eine Doppelverbindung von Eisenchlorid mit Chlorwasserstoff-Caffeïn.

Palladiumchlorid giebt in der salzsauren Lösung von Caffeïn sogleich einen schön braunen Niederschlag; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen eine andere Verbindung aus in gelben Krystallblättchen, die dem Bleijodid sehr ähnlich sind.

Chlorwasserstoff-Caffeïn. Trockenes Caffeïn absorbirt 31 bis gegen 35 Proc. trockenes Chlorwasserstoffgas, was einer Verbindung $C_{16} H_{10} N_4 O_4 . 2 HCl$ entsprechen würde. Wird diese Verbindung mit hinreichend Wasser behandelt, so scheidet sich reines Caffeïn ab. Löst man Caffeïn in concentrirter Salzsäure, so bilden sich beim Stehen schöne und grosse Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Caffeïn

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. XIII, S. 257; Bd. XV, S. 86.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd LXII, S. 71; Philosph. Mag. [3.] Vol. XXXI, p. 115; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 634.

$C_{16}H_{10}N_4O_4 . HCl$, welche dem rhombischen System angehören, eine Combination des verticalen Prisma ∞P mit dem horizontalen Prisma $\bar{P}\infty$, und der secundären Fläche $\infty\bar{P}\infty$. Neigung der Flächen: $\infty P : \infty P = 118^0 30'$; $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 116^0 30'$. Man wäscht die Krystalle mit Aether ab, weil sie durch Wasser oder Alkohol sogleich zersetzt würden durch Entziehung von Säure. Sie verwittern leicht an der Luft unter Verlust von Salzsäure.

Chlorwasserstoff-Caffeïn-Goldchlorid, $C_{16}H_{10}N_4O_4 . HCl + AuCl_3$, bildet sich beim Vermischen von Caffeïn in concentrirter Salzsäure gelöst mit überschüssigem Goldchlorid; es scheidet sich bei Anwendung concentrirter Lösungen bald ein schön citrongelber Krystallbrei ab, der, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, die Verbindung in langen orangegelben Nadeln giebt. Das Salz ist in Wasser und in Alkohol löslich, es schmeckt stark metallisch; es zersetzt sich in Lösung einige Zeit gekocht unter Abscheidung von gelben Flocken, die in Wasser und Alkohol unlöslich, in Salzsäure löslich sind. Wird die Lösung des Goldsalzes längere Zeit auf 68° C. erwärmt, so scheidet sich metallisches Gold in glänzenden Blättchen ab. Das trockene Salz hält sich am Licht unzersetzt, und verändert sich auch nicht bei 100° C.

Chlorwasserstoff-Caffeïn-Platinchlorid, $C_{16}H_{10}N_4O_4 . HCl . PtCl_2$, bildet sich beim Mischen der Lösungen von Caffeïn in Salzsäure mit Platinchlorid; beim Mischen der kalten Flüssigkeiten scheidet sich das Salz als ein orangegelber Niederschlag ab; mischt man die Lösungen heiss, so erhält man beim Erkalten körnige Krystalle, die durch Abwaschen mit Alkohol schnell rein erhalten werden. Das Salz ist wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, es verändert sich nicht am Licht, und nimmt auch bei 100° C. nicht an Gewicht ab (Nicholson). Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, wird es zersetzt, und giebt ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Salz (Rochleder).

Jodwasserstoff-Caffeïn-Quecksilberjodid. Wird eine Lösung von Caffeïn in Säuren mit einer gesättigten Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium versetzt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der sich aber bald in ein Haufwerk von weissen glänzenden Nadeln verwandelt, welche eine Doppelverbindung von der genannten Zusammensetzung sind. Nach Delffs[1]) ist die Umwandlung des anfangs amorphen Niederschlags in eine krystallinische Masse charakteristisch für das Caffeïn, indem Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin, Morphin, Codeïn, Narkotin, Aconitin, Coniïn, Nicotin und alle anderen untersuchten Basen zwar auch einen amorphen Niederschlag geben, der aber diese Beschaffenheit beibehielt.

Caffeïn-Quecksilberchlorid: $C_{16}H_{10}N_4O_4 . 2HgCl$. Wenn man eine Lösung von Caffeïn in Wasser, Alkohol oder Salzsäure mit überschüssigem Quecksilberchlorid mengt, so bleibt die Flüssigkeit zuerst klar, nach einigen Augenblicken scheidet sich das Doppelsalz in kleinen Nadeln in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Durch gelindes Erwärmen lösen sich die Krystalle wieder in der Lauge, und beim langsamen Erkalten bilden sich lange seidenglän-

---

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd II, S. 31; Pharm. Centralbl. 1854, S. 896; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 503.

zende theilweise sternförmig gruppirte Krystallnadeln. Durch Abwaschen und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol erhält man die Krystalle rein. Aus Wasser abgeschieden, haben die Krystalle grosse Aehnlichkeit mit Caffeïn. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure, und scheinen mit letzterer eine krystallinische Verbindung zu geben. In Aether sind sie fast unlöslich. Die Lösungen des Salzes werden beim Sieden nicht zersetzt (Nicholson).

Caffeïn-Quecksilbercyanid: $C_{16}H_{10}N_4O_4 . 2HgCy$. Wird eine heisse wässerige Lösung von Cyanquecksilber zu einer heissen Lösung von Caffeïn in Alkohol von 85° C. gesetzt, so scheidet sich beim Erkalten die Doppelverbindung in farblosen Nadeln ab, die durch Abwaschen mit Wasser oder Alkohol gereinigt werden; diese Nadeln zeigen die Combination $\infty \bar{P} . \infty P \infty . \bar{P}_4$, mit dem Verhältniss der Hauptachsen zu den Nebenachsen = 1 : 1,7851 : 0,8381. Im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 129^0 45'$, $P : P = 100^0 36'$ (Schabus). Das Salz ist in kaltem Wasser oder Alkohol sehr wenig löslich, es verändert sich nicht bei 100° C.

Caffeïn mit salpetersaurem Silberoxyd: $C_{16}H_{10}N_4O_4 . AgO . NO_5$ (Kohl und Swoboda[1]). Wird überschüssiges gelöstes salpetersaures Silberoxyd zu einer wässerigen oder weingeistigen Lösung von Caffeïn gesetzt, so scheidet sich beim Erkalten die Doppelverbindung in weissen krystallinischen halbkugelförmigen Massen ab, welche fest an den Gefässwandungen haften; durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren werden sie gereinigt. Die Krystalle sind weiss, trocken verändern sie sich am Licht nicht, feucht färben sie sich bald violett. Sie lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser oder Alkohol, und lassen sich ohne Zersetzung wiederholt krystallisiren. Das Salz verändert sich nicht bei 100° C., stärker erhitzt zersetzt es sich, wobei sich Caffeïn verflüchtigt und zuletzt metallisches Silber zurückbleibt (Nicholson).

Caffeegerbsaures Caffeïn-Kali. Dieses Doppelsalz ist, nach Payen, in der Caffeebohne (3,5 bis 5 Proc.) fertig gebildet enthalten; er nimmt an, dass es in der Zellensubstanz des Perisperms eingelagert und dass seine Zersetzung durch Erhitzen hauptsächlich die Ursache des Aufblähens der Caffeebohnen beim Rösten sei. Um das Doppelsalz darzustellen, werden die Caffeebohnen zuerst zur Entfernung des Fettes mit Aether ausgezogen, dann mit Alkohol von 60° C. erschöpft; die weingeistigen Lösungen werden concentrirt, und wenn sie dünne Syrupsconsistenz erhalten haben, mit ihrem dreifachen Volumen Alkohol von 85 Proc. gemischt; dadurch trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine zähere setzt sich ab, während eine leichter flüssigere obenaufschwimmt; die letztere, welche das Doppelsalz enthält, giesst man ab, destillirt den Alkohol ab, und versetzt den syrupartigen Rückstand mit $^1/_4$ seines Volumens Alkohol von 90 Proc. Lässt man die Flüssigkeit nun an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich in 1 oder 2 Tagen das Doppelsalz in körnigen Krystallen ab; man verdünnt dann die Masse mit etwas Weingeist von 65 Proc., bringt die Krystalle auf ein Filter, und wäscht sie mit Weingeist von 70 Proc. ab.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 60° C. erhält man das Salz

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 341.

rein. Das Doppelsalz besteht aus feinen weissen kugelförmig gruppirten Nadeln; es enthält 29,0 Caffeïn auf 7,5 Kali und 63,5 Caffeegerbsäure (dies entspricht nahezu gleichen Aequivalenten Caffeïn und Kali, aber die Säuremenge entspricht nicht einem einfachen Verhältniss). Das Salz wird beim Reiben elektrisch, es ist kaum löslich in absolutem Alkohol, leichter ist es in wässerigem Weingeist, noch leichter in Wasser löslich; die wässerige Lösung färbt sich an der Luft bald gelb, zuletzt grünlich braun. Das Salz schmilzt bei 185° C. und färbt sich unter starkem Aufblähen gelb; bei 230° C. bräunt es sich stark, und zersetzt sich grösstentheils, wobei sich Dämpfe von Caffeïn entwickeln; bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkelbraun, entwickelt reichlich ammoniakalische Dämpfe und hat jetzt vielleicht das zwanzigfache Volumen der angewendeten Krystalle. Werden die Salzkrystalle mit etwas Kalihydrat schwach erhitzt, so färben sie sich roth, beim stärkeren Erhitzen gelb und braun. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine dunkelviolette Färbung; Chlorwasserstoffsäure wirkt ähnlich; Salpetersäure färbt es rothgelb. Die Lösung des Salzes wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd grünlich gelb, durch Bleiessig rein gelb gefällt; Silbersalz fällt die Lösung erst bei Zusatz von etwas Ammoniak; es zeigt sich dann eine bräunlich gelbe Trübung, zugleich scheidet sich metallisches Silber als ein dünnes Häutchen auf der Oberfläche ab (Payen[1]).

Citronsaures Caffeïn soll, nach Hannon[2]), erhalten werden durch Ausziehen der gepulverten Caffeebohne mit einer verdünnten Lösung von Citronsäure, Vermischen des warmen filtrirten Auszugs mit $^2/_3$ Volumen Aether, Abgiessen der Aetherschicht und Verdunsten der wässerigen Flüssigkeit; es lässt sich auch in der angegebenen Weise aus Caffeïn und Citronsäure darstellen. Es soll $C_{16}H_{10}N_4O_4 . C_{12}H_5O_{11} + 3HO$ enthalten, und in seidenglänzenden Nadeln krystallisiren. Wittstein[3]) konnte das Salz nicht darstellen.

Gerbsaures Caffeïn ist ein weisser Niederschlag, der sich nicht in kaltem Wasser löst, ist dagegen in kochendem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab.

Schwefelsaures Caffeïn lässt sich in guten Krystallen erhalten, aber schwierig, durch Wasser wird es leicht zersetzt. *Fe.*

Caffeon, ein in dem gerösteten Caffee enthaltenes Oel (s. unter Caffee S. 626).

Cajeputöl, *Oleum cajeputi.* Aetherisches Oel, durch Destillation der Blätter vom *Melaleuca leucadendron* erhalten, einem auf den Molukken wachsenden Baume, im Malayischen wegen der Farbe der Aeste als *caju putich* (weisser Baum) bezeichnet, daher der Name des Oels.

Es ist wahrscheinlich, dass noch andere Melaleuca-Arten ein dem Cajeputöl gleiches Oel geben, so erhielt Stickel durch Destillation der Blätter vom *Melaleuca hypericifolia* ein von dem Cajeputöl des Handels nicht zu unterscheidendes Oel. Das käufliche reine Cajeputöl ist dünnflüssig hellgrün, es hat einen starken aromatischen camphorartigen Geruch, zugleich etwas nach Terpentinöl und Sadebaum, und schmeckt camphorartig brennend. Das specif. Gewicht des Oels fand Blanchet zu 0,927 bei 25° C., und seinen Siedepunkt bei 175° C.; nach Zeller's

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 110. — [2]) Journ. de pharm. 1850, p. 209. — [3]) Vierteljahresber. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 282.

Angabe ist das specifische Gewicht des rohen Oels von 0,924 bis 0,978, das des rectificirten Oels 0,907 bis 0,919. Blanchet fand die Zusammensetzung des Oels $C_{10}H_9O$; seinem Verhalten nach scheint das Oel aber nicht eine einfache Verbindung zu sein, sondern ein Gemenge verschiedenartiger Oele. Leverköhn fand, dass bei der Rectification des Cajeputöls der grösste Theil ($^7/_8$) als ein ungefärbtes Oel von 0,897 specif. Gewicht erhalten werde; der letzte Antheil Oel geht als ein grünliches Oel von 0,920 specif. Gewicht über, das einen schwächeren Geruch zeigt als das ursprüngliche Oel. Guibourt und Martius fanden ein ähnliches Resultat. Nach Blanchet wird das grünliche Oel bei 120° C. gelblich, und es destillirt zuerst ein ungefärbtes Oel von 0,919 specif. Gewicht bei 25° C., das bei 173° C. siedet, während das zuletzt übergehende Oel wieder den Siedepunkt von 175° C. zeigte. Bei der Destillation bleibt wie gewöhnlich eine harzige Substanz zurück. Das Cajeputöl wird in der Kälte von Salpetersäure nicht verändert, Schwefelsäure färbt es gelb, Jod löst sich darin ohne eine Explosion zu zeigen. Kalium oxydirt sich im rectificirten Oel ohne es braun zu färben. Das Cajeputöl des Handels ist grün gefärbt; man hat vielfach darüber gestritten, ob diese Farbe dem Oel eigenthümlich sei, oder von einem Kupfergehalt herrühre, den das Oel aus den Flaschen, in welchen es versandt wird, aufgenommen habe. Es ist unzweifelhaft, dass das echte Oel schon eine grünliche vielleicht vom Chlorophyll herrührende Farbe hat; Stickel erhielt durch Destillation der Blätter von *Melaleuca hypericifolia* ein gelbliches Oel. Häufig ist allerdings das Cajeputöl auch kupferhaltig, und dann ist die Farbe intensiver, oft mehr blaugrün, was bei echtem Oel von dem Aufbewahren in Kupfergefässen herrührt. Der Gehalt an Kupfer lässt sich in dem Oel leicht nachweisen, wenn man es mit Salzsäure haltendem Wasser schüttelt, und dieses dann mit Ammoniak oder Ferrocyankalium versetzt, die blaue oder braunrothe Färbung zeigt dann den Gehalt an Kupfer; oder man bringt das Oel für sich oder nach Zusatz von etwas Wasser und Salzsäure mit blankem Eisendraht (Stricknadeln) in Berührung; der Niederschlag von Kupfer zeigt sich alsbald. Man kann das Oel vom Kupfer reinigen, indem man es rectificirt, einfacher indem man es mit thierischer Kohle schüttelt. Das Cajeputöl kommt wohl sehr häufig verfälscht vor, indem man ein Gemenge von Terpentinöl, Rosmarinöl, Sadebaumöl und Lavendelöl mit wenig Camphor versetzt, auch wohl etwas Cardamomenöl zusetzt, und die Mischung mit dem Harz von *Achillea millefolium* grün färbt. Ein solches künstliches Oel zeigt ein von dem echten Oel sehr abweichendes Verhalten bei der Destillation, indem das erste Destillat verschieden vom Cajeputöl riecht, und im Rückstand sich dann der Camphorgehalt erkennen lässt; auch der Siedepunkt des rohen Oels und des Destillats zeigt sich verschieden. Erdmann fand in einem künstlichen Oel 20 Proc. Chloroform, 10 Proc. Harz, das Uebrige waren flüchtige Oele, namentlich Rosmarinöl [1]). Der Siedepunkt von 175° C. und die Eigenschaften, mit Jod nicht zu explodiren, unterscheiden, nach Blanchet, das echte Cajeputöl sicher vom künstlichen Oel. *Fe.*

Caïl-cedra. Dieser Baum (*Khaya senegalensis* oder *Swietenia*

[1]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 96; Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. VII, S. 161; Bd. XVI, S. 296; Bd. XIX, S. 224.

senegalensis) aus der Familie der Cedrelaceen ist einer der schönsten Bäume Gambiens und der Halbinsel des grünen Vorgebirges; seine Rinde wird von den Eingebornen als Fiebermittel sehr geschätzt, und daher als China von Senegal bezeichnet. Sie ist rothgelb mit einer runzligen dunkelgrauen Epidermis; innen ist die Rinde roth, sie ist schwer und hart, von eigenthümlichem aber schwachem Geruch, schmeckt beim Kauen bitter. Caventou [1]) hat diese Rinde wiederholt untersucht, und darin einen eigenthümlichen Bitterstoff gefunden, den er Caïl-cedrin nennt, ausserdem einen rothen Farbstoff in ansehnlicher Menge, einen gelben Farbstoff, Gummi, Stärke, ein ätherisches Oel und ein grünes Fett.

Der rothe Farbstoff ist in Wasser und Alkohol löslich, die wässerige Lösung wird durch Leim und Bleisalze, nicht durch Brechweinstein gefällt, er haftet sehr fest an Leinwand, so dass er selbst durch Bleichen nicht merkbar geändert wird.

Der Bitterstoff der Rinde, Caïl-cedrin von Caventou genannt, wird dargestellt durch Ausziehen der Rinde mit heissem Wasser, die Auszüge werden im Wasserbade bis zur weichen Extractconsistenz abgedampft und dann mit starkem Alkohol ausgezogen, der den Bitterstoff und den rothen Farbstoff auflöst; diese Lösung wird in der Kälte mit Bleiessig gefällt, das Filtrat zum Theil abdestillirt, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und abgedampft, und dann mit etwas destillirtem Wasser abgewaschen. Er lässt sich auch aus der wässerigen Flüssigkeit durch Chloroform ausziehen, bei dessen Verdampfen er dann zurückbleibt. Von 5000 Grm. Rinde wurden 4 Grm. dieses Bitterstoffs erhalten.

Das Caïl-cedrin krystallisirt nicht; um es pulverförmig zu erhalten, lässt man die alkoholische Lösung verdunsten und setzt gegen Ende etwas Wasser hinzu; die harzartige Masse lässt sich nach dem Trocknen zerreiben. Das Caïl-cedrin ist ein gelblicher harzartiger Körper, spröde mit glänzendem glatten Bruch wie Fichtenharz, es hat einen unerträglich bitteren Geschmack; löst sich wenig in kaltem Wasser, doch nimmt dieses den bitteren Geschmack an; in heissem Wasser erweicht es und löst sich etwas mehr, die Flüssigkeit ist dann schillernd wie eine Chininsalzlösung; es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, besonders aber in Chloroform; die alkoholische Lösung reagirt neutral. In 100 Thln. Caïl-cedrin ist 64,9 Kohlenstoff, 7,6 Wasserstoff und 27,5 Sauerstoff; eine Formel zu berechnen ist um so weniger nothwendig, da der Substanz alle Kennzeichen einer reinen Verbinbindung fehlen. *Fe.*

Caïl-cedrin s. Caïl-cedra.

Caincabitter s. Caincasäure.

Caincanin nannten François, Pelletier und Caventou zuerst die von ihnen entdeckte Caincasäure, ein jetzt nicht mehr gebräuchlicher Name.

Caincasäure, Caincabitter, Caincanium, *Acidum cain-*

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XVI, p. 355; Buchner's Rerpertor. 1850, [3.] Bd. IV, S. 397; Journ. de pharm. et de chim. T. XXXIII, p. 123; Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. VIII, S. 51.

cicum. Eine stickstofffreie der Gerbsäure ähnliche, zu den Glucosiden gehörende Säure, Formel nach Rochleder und Hlasiwetz $C_{16}H_{13}O_7$, wahrscheinlicher $C_{32}H_{26}O_{14}$.

Die Caincasäure ward (1829) von François Pelletier und Caventou in den Wurzeln der in Brasilien und Westindien einheimischen *Chiococca racemosa* L., die als *Radices caincae*, nach dem indianischen Namen der Wurzel, bezeichnet wurden; daher erhielt die daraus abgeschiedene Substanz den Namen Caincabitter. Liebig[1]) gab (1831) für die Caincasäure die Formel $C_{16}H_{14}O_8$, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs ($C = 6$) umgerechnet, geben seine Zahlen die Formel $C_{32}H_{27}O_{15}$; Rochleder und Hlasiwetz[2]) fanden (1852) für die bei 100° C. getrocknete Substanz die obige Formel $C_{32}H_{26}O_{14}$, welche also nur etwas weniger Wasser enthält, als die Formel Liebig's; die krystallisirte Verbindung ist $C_{32}H_{26}O_{14} + 4\,HO$; bei 100° C. gehen 9 Proc. oder 4 Aeq. Wasser fort. Die Caincasäure findet sich neben Caffeegerbsäure in der Caincawurzel, sie ist ein Glucosid, eine gepaarte Verbindung der Chiococcasäure (s. unten) mit einem Kohlenhydrat.

Zur Darstellung der Caincasäure wird die cocentrirte wässerige Abkochung der Wurzel mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, worauf nach mehrtägigem Stehen die Caincasäure herauskrystallisirt. Zweckmässiger ist es, die Wurzel mit Alkohol auszuziehen, man destillirt von den klaren Lösungen den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser; die wässerige Lösung, von sehr bitterm Geschmack, von der freien Caincasäure herrührend, wird so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, wobei sich schwerlöslicher basisch-caincasaurer Kalk niederschlägt; der Niederschlag wird ausgewaschen und in der Wärme mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure versetzt; es bildet sich unlöslicher oxalsaurer Kalk, die freie Caincasäure löst sich in dem Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten desselben in Nadeln.

Nach Rochleder und Hlasiwetz ist die Caincasäure hauptsächlich in der Wurzelrinde, in geringer Menge in dem Holz der Wurzel enthalten; sie zerstossen die bei 100° C. getrocknete Wurzel, wobei sich die Rinde vom Holz leicht trennt. Die gepulverte Wurzelrinde wird dann mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat enthält neben Caincasäure noch Caffeegerbsäure; um letztere zu trennen, fällt man den weingeistigen Auszug mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker; der gelbe Niederschlag enthält hauptsächlich caffeegerbsaures Bleioxyd, etwas caincasaures Blei, und besonders Bleisalze anorganischer Säuren, vorwaltend Phosphorsäure. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit basisch-essigsaurem Blei versetzt einen hellgelben Niederschlag, der hauptsächlich caincasaures und nur wenig caffeegerbsaures Salz enthält. Der mit Bleizuckerlösung erhaltene unreine Niederschlag wird zur Gewinnung der Caincasäure in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; nach dem Abfiltriren und Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wird das Filtrat mit Bleizuckerlösung gefällt, und die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 33; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLVI, p. 185. — [2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. V, S. 6; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 338; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 387; Pharm. Centralbl. 1851, S. 69.

essigsaurem Blei ausgefällt. Der so erhaltene reinere Niederschlag von caincasaurem Blei wird mit dem früher erhaltenen ähnlichen Niederschlage in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Wasserbade eingedampft, worauf man die concentrirte Flüssigkeit einige Zeit stehen lässt. Es bildet sich ein Haufwerk mikroskopischer vierseitiger Prismen, welche nach dem Filtriren abgewaschen und zwischen Papier abgepresst, dann in der kleinsten Menge siedenden Wassers mit Zusatz von etwas Weingeist gelöst und so umkrystallisirt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird die reine Säure als eine krystallinische aus feinen verfilzten Nadeln bestehende Masse erhalten.

Die Caincasäure ist weiss, von anfangs wenig merklichem hintennach sehr unangenehm bitterem und scharfem Geschmack, sie ist in der Kälte geruchlos; sie ist nur in 60 Thln. Wasser löslich, leichter löst sie sich in Weingeist, besonders in der Wärme, die Lösung röthet Lackmus, Aether löst sie nicht leichter als Wasser. Die Säure ist an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen unter Verbreitung eines Weihrauch ähnlichen Geruchs; hierbei bildet sich ein krystallinisches nicht näher untersuchtes Sublimat von bitterem Geschmack.

Die Caincasäure wird durch Einwirkung von wässerigen Säuren oder kaustischen Alkalien in der Hitze leicht zerlegt, es bildet sich durch Spaltung und unter Abscheidung eines Kohlenhydrats eine neue Säure, die Chiococcasäure:



$$\underbrace{3\,(C_{32}H_{26}O_{14})}_{\text{Caincasäure}} = \underbrace{3\,(C_{24}H_{18}O_{6})}_{\text{Chiococcasäure}} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Wird die Caincasäure mit wässeriger Schwefel- Salz- oder Salpetersäure erhitzt, so wird sie vollständig zersetzt, und beim Erkalten wird die Masse trübe, oder wenn sie concentrirt genug ist, selbst schleimig; auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Chiococcasäure als eine weisse gallertartige nicht bittere Masse ab, während in der Lösung ein Körper gelöst ist, der, für sich abgeschieden, gelblich gefärbt ist und fade schmeckt, sonst aber alle Reactionen des Traubenzuckers zeigt. Längeres Kochen mit Salpetersäure soll keine Oxalsäure geben, aber es soll sich dann eine eigenthümliche bittere Substanz bilden. Auch Essigsäure soll beim Kochen eine Spaltung der Caincasäure hervorbringen gleich wie die Mineralsäuren.

Wird die Caincasäure mit concentrirter Kalilösung unter Zusatz einiger Stückchen festen Kalihydrats erwärmt, so zersetzt sie sich und färbt sich unter Aufschäumen gelblich; wird die Masse dann in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich Chiococcasäure als eine gallertartige Masse ab, die nach dem Auspressen zwischen Leinwand, in siedendem wässerigen Weingeist gelöst, sich beim Erkalten fast vollständig abscheidet, wenn der Alkohol nicht zu stark war, in welchem Falle etwas Wasser zugesetzt wird; durch wiederholtes Lösen und Abscheiden wird die Säure rein erhalten.

Die Formel der Chiococcasäure geben Rochleder und Hlasiwetz zu $C_{12}H_{9}O_{3}$ an, ein anderer Theil der Säure gab ihnen auch die Formel $C_{48}H_{35}O_{11}$ [$= 4\,(C_{12}H_{9}O_{3}) - HO$]; man kann daher die Formel nicht als unzweifelhaft erwiesen ansehen, besonders da es auch nicht gelungen ist, mit Sicherheit das Atomgewicht derselben festzustellen. Nach

einer späteren Untersuchung von Hlasiwetz[1]) nimmt er an, die Chiococcasäure sei identisch mit der Chinovasäure, eine Angabe, die bei der unvollständigen Kenntniss dieser Körper weiterer Bestätigung bedarf.

Die frisch gefällte Chiococcasäure bildet eine weisse dem Kieselsäurehydrat ähnliche Gallerte, nach dem Eintrocknen ist sie hornartig, leicht zerreiblich; im Vacuum getrocknet ist sie weiss; bei 100° C. getroknet ist sie gelblich grau; beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich, sie wird schwarz, es sublimirt eine geringe Menge glänzender Krystalle, und dann destillirt ein dickflüssiges sauer reagirendes Oel von Geruch nach Weihrauch und nach Petroleum.

Die weingeistige Lösung von Chiococcasäure wird durch Bleizuckerlösung weiss gefällt, der mit Weingeist ausgewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag hat, nach Rochleder und Hlasiwetz, die Zusammensetzung $9\,PbO + 8\,(C_{24}H_{18}O_6)$. *Fe.*

Caincasaure Salze. Die Caincasäure ist eine schwache Säure, die bis jetzt dargestellten Salze geben keine vollständige Gewissheit über das Atomgewicht der Säure; sie verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser; die neutralen Salze sind wahrscheinlich $RO.C_{16}H_{13}O_7$ oder $2\,RO.C_{32}H_{26}O_{14}$. Die Lösung der Säure wird auf Zusatz von Alkalien nicht verändert, auch mit Eisenoxydsalzen giebt sie keine Färbung. Bleisalze fällen die Säure weiss. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind neutral, sie schmecken bitter, sind meist löslich in Wasser oder Weingeist, nicht krystallisirbar, zum Theil zerfliesslich.

Caincasaures Bleioxyd. 1) Neutrales Salz: $2\,PbO.C_{32}H_{26}O_{14}$(?). Wenn eine weingeistige Lösung der Säure mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker versetzt wird, so bildet sich eine geringe Menge dieses Salzes als weisser Niederschlag; die Analyse desselben gab jedoch mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als der Formel entspricht (gefunden 34,95, berechnet 34,72 Kohlenstoff; gefunden 4,45, berechnet 4,75 Wasserstoff).

2) Basisches Salz: $10\,PbO.5\,(C_{32}H_{26}O_{14}) + 6\,HO$. Die weingeistige Lösung der Säure giebt mit Bleiessig einen reichlichen weissen schleimigen schwer auszuwaschenden Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung.

Caincasaurer Kalk, saurer: $4\,CaO.5\,(C_{32}H_{26}O_{14}) + 15\,HO$. Der weingeistige Auszug der Rinde der Caincawurzel enthält auch Kalk, welcher auf Zusatz von Bleiessig mit dem Bleisalz niederfällt, und nach Zersetzung des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff in Lösung geht; wird diese Lösung sodann mit hinreichend absolutem Alkohol gemischt, so scheiden sich weisse Flocken ab, die mit Alkohol ausgewaschen werden, und bei 100° C. die angegebene Zusammensetzung haben.

Basisches Salz. Wird eine Lösung von Caincasäure mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von basischem Salz, welches sich in kochendem Alkohol löst, und beim Erkalten hieraus in weissen, stark alkalisch reagirenden Flocken sich abscheidet. *Fe.*

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. VI, S. 265; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 129.

Caincawurzel. Die unter diesem Namen bekannte Wurzel von *Chiococca racemosa* L., *Ch. densifolia* und *Ch. anguifuga* Mut. enthält, nach von Santen und Nordt, neben den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen und der Caincasäure einen Stoff, der nach ihnen dem Emetin ähnlich und von Brandes für eigenthümlich gehalten und als Chioccin bezeichnet ward. *Fe.*

Caincin, syn. für Caincasäure.

Calabersabaum oder Kürbisbaum, *Crescentia cujete*, ein auf Domingo häufiger Baum, dessen Samen dort als *Anthelminthicum* gegen Würmer aller Art, auch gegen den Bandwurm, gebraucht werden soll.

Caladium. Der Decoct der Blätter von *Caladium bicolor* wird in Brasilien als Gurgelwasser bei Halsentzündungen benutzt.

Calageri oder Calagirah[1]). Unter diesem Namen kam ein kleiner vieleckiger schwarzer Samen aus Ostindien in den Handel, er soll von *Vernonia anthelmintica* Willd. abstammen. Er hat einen bitteren, schwach aromatischen Geschmack und enthält ätherisches Oel. Der gepulverte Samen soll das beste Vermifugum gegen Ascariden und Spulwürmer der Kinder sein. Eine weitere Anwendung scheint dieses Wurmmittel nicht gefunden zu haben.

Calagualawurzel von *Polypodium Calaguala* Ruitz, einem in Peru und Brasilien einheimischen Farrnkraut; sie enthält, nach Vauquelin[2]), bitteres und scharfes Harz, Farbstoff, freie Säure u. s. w.

Calain heisst eine Legirung von 100 Thln. Blei, 14 Thln. Zinn und 1 Thl. Kupfer mit einer Spur Zink, die in Form von Blattmetall zum Auslegen der Theekisten von den Chinesen verwendet wird.

Calait s. **Kalait** 1ste Aufl. Bd. IV, S. 246.

Calamin, Lapis calaminaris, syn. für **Galmei,** s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 263, besonders für den Kieselgalmei oder Kieselzinkerz (s. d. Art.)

Calandra granaria. Ein zu den Coleopteren gehörendes Insect, enthält neben den gewöhnlichen Substanzen des Thierreichs Gallussäure, Gerbstoff (?) und eine blasenziehende Substanz (Mitonart und Bonastre, Henry und Bonastre[3]).

Calcination, Calciniren (von *Calx*, Kalk), Verkalkung, Verkalken, nannte man früher besonders das Glühen im offenen Feuer dann, wenn dadurch eine wesentliche äussere Veränderung der Körper hervorgebracht wurde, namentlich wenn die Körper durch das Glühen in pulverige erdige Substanzen verwandelt wurden. Vorzüglich war diese Bezeichnung für das durch Glühen bei Luftzutritt bewirkte „Verkalken“ der Metalle gebräuchlich, die dadurch in pulverige

---

[1]) Journ. de pharm. Nov. 1836, p. 612; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 69. — [2]) Annal. de Chim. T. LV, p. 22. — [3]) Journ. de pharm. (1827) T. XIII, p. 508 et p. 539.

erdige Körper, in „Metallkalke“ verwandelt wurden. Man benutzte zum Calciniren, da dieses meistens ein anhaltendes Glühen erfordert, Oefen von eigenthümlicher hierzu passender Construction, die dann als Calciniröfen bezeichnet werden. Die Operation des Calcinirens für gewisse chemische Zwecke war schon im Alterthum bekannt, wie die Nachrichten bei Dioscorides und Plinius beweisen; Geber baute einen besonderen Ofen für diesen Zweck. Später wendete man das Calciniren besonders für metallurgische Zwecke an, um Erze durch Erhitzen von Wasser und Kohlensäure zu befreien, wobei sie zum Theil sich auch durch Aufnahme von Sauerstoff verändern. Der Ausdruck „Calciniren“ wird dann für das länger anhaltende Erhitzen im offenen Feuer, das „Brennen“, z. B. von Knochen, Alaun, Austerschalen, Kalkstein u. dergl. gebraucht; man bezeichnet ferner als Calciniren das Glühen von Potasche und Soda (calcinirte Potasche, Soda). Uebrigens können wir jetzt Calciniren als fast gleichbedeutend mit Glühen nehmen, wenn wir nicht mit dem ersten Ausdruck hauptsächlich das Erhitzen im offenen Feuer bezeichnen wollen. *Fe.*

Calcit syn. für Kalkspath (s. d. Art.)

Calcitrapasäure. Eine schwache, nur sehr oberflächlich untersuchte Substanz aus der *Centaurea calcitrapa*, die sich durch ihre fieberwidrige Wirkung auszeichnet. Zur Darstellung des Körpers wird die in der Blüthezeit abgeschnittene gröblich gepulverte Pflanze im Verdrängungsapparat mit Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit zur Entfernung des grünen Farbstoffs mit Thierkohle geschüttelt, und von dem Filtrat $^8/_{10}$ Alkohol abdestillirt; die erkaltete Flüssigkeit, auf der sich schon einige Oeltropfen abgeschieden haben, wird dann im Wasserbade verdunstet, wobei sich noch mehr abscheidet; dieses Oel wird gesammelt und durch Auflösen in Aether und Verdunsten gereinigt. Es ist dann eine syrupartige bernsteingelbe Flüssigkeit, von intensiv bitterem und styptischem Geschmack, es löst sich wenig selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, es röthet stark Lackmus, zersetzt sich in der Wärme, bildet mit den Alkalien lösliche aber unkrystallisirbare, mit Kalk und Bleioxyd unlösliche Salze (Colignon[1]).

Calcium. Radical des Kalks oder Calciumoxyds. Zeichen: Ca. Aequivalentzahl 20,0 (oder 250,0 s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 479).

Das Calcium findet sich niemals frei, im oxydirten Zustande aber in grösster Menge und Verbreitung in der Natur vor. Das Oxyd desselben, der Kalk, tritt in seinen Verbindungen in den drei Naturreichen auf; im Mineralreich hauptsächlich verbunden mit Kohlensäure, Schwefelsäure oder Kieselsäure; im Pflanzenreich mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure; im Thierreich mit Kohlensäure und Phosphorsäure. Ausserdem finden wir natürlich die Verbindungen des Kalks mit Salpetersäure, Arsensäure, Wolframsäure wie auch Chlor- und Fluorcalcium.

Das Calcium wurde zuerst von Davy (1808) ganz in derselben Weise wie das Barium (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 645) dargestellt, nachdem Berzelius und Pontin schon früher das Calciumamalgam erhalten hatten. Von Hare[2]) wurde das Calcium später in Form von metallischen Schuppen

---

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXXX, S. 186; Pharm. Centralbl. 1854, S. 910.
[2]) L'Institut 1840, p. 312.

dargestellt, durch Erhitzen von Phosphorcalcium oder Jodcalcium in Wasserstoffgas, oder von Jodcalcium in trockenem Ammoniak. Mit Kohlenstoff verbunden erhielt er das Calcium durch heftiges Glühen eines innigen Gemenges von kohlensaurem Kalk und Kohle.

Bunsen[1]) gewann das Calcium durch Elektrolyse des Chlorcalciums in siedender concentrirter wässeriger Lösung, die mit Salzsäure angesäuert war. Der als negativer Pol dienende amalgamirte Platindraht überzieht sich mit einer grauen Calciumschicht, die sich leicht ablösen lässt und nur wenig Quecksilber enthält. Mit Wasser und feuchter Luft in Berührung verwandelt sich das so erhaltene Calciumamalgam unter Wasserstoffentwickelung in Calciumoxyd. Beim Erhitzen verbrennt es mit lebhaftem Glanz. Die Reduction gelingt immer nur schwierig, da sich der Pol schon nach wenigen Minuten mit einer Kruste von Kalk überzieht, die den Strom unterbricht. Es ist deshalb nothwendig, sehr häufig die rasch getrocknete Kruste vom Pol abzustreifen und diesen neu zu amalgamiren.

Matthiesen[2]) gelang es zuerst grössere Mengen des Metalls darzustellen und die Eigenschaften desselben genauer zu erforschen. Man schmilzt nach ihm ein Gemisch von 2 Aeq. Chlorcalcium mit 1 Aeq. Chlorstrontium und Salmiak bis zur Verflüchtigung des letzteren im hessischen Tiegel, stellt einen als positiven Pol dienenden Eisencylinder in die geschmolzene Masse und senkt in dieselbe eine vorher glühend gemachte enge Thonzelle, die mit derselben Mischung gefüllt wird, so zwar, dass sie darin $^1/_2$ bis 1 Zoll höher steht als in dem Tiegel. In die in der Thonzelle enthaltene Masse bringt man einen als negatives Polende dienenden stricknadeldicken Eisendraht oder ein Kohlenstäbchen, regulirt nun die Temperatur so, dass sich nur in der Thonzelle eine feste Kruste an der Oberfläche bildet, und leitet den Strom von sechs Kohlen-Zinkelementen eine halbe bis eine Stunde lang hindurch. Man erhält hierbei eine grosse Menge reducirtes Calcium, allein es gelingt selten geschmolzene Stücke von einiger Grösse zu gewinnen, denn meist findet man das Metall an einzelnen Stellen der erkalteten und zerschlagenen Masse in Gestalt eines feinen Pulvers gleichsam eingesprengt. Diese Stellen, durch ihre lichtere Farbe erkennbar, nehmen beim Abschaben mit dem Messer die Farbe des silberhaltigen Goldes an, das ductile Calciumpulver plattet sich zu kleinen glänzenden Blättchen aus, und lässt die Chloridmasse wie vergoldet erscheinen. In Wasser geworfen verursachen solche Stücke ein heftiges Aufbrausen von Wasserstoffgas. Beim Zerreiben dieser Masse unter kaltem starken Alkohol lösen sich die Chloride und das bleibende reducirte Metall oxydirt sich dabei nur langsam. Die angegebene Methode ist indessen unsicher und nicht zu empfehlen, einfacher und sicherer erweist sich die folgende. Man lässt den Strom durch die in einem kleinen Porcellantiegel befindliche geschmolzene Mischung von einem möglichst grossen Kohlenpol zu einem nur zwei Linien langen Claviersaitendraht (Nro. 6), welcher mit einem stärkeren Drahte verbunden ist, als negativem Polende gehen, und um den Draht herum sich eine kleine Kruste an der Oberfläche bilden. Um die an den Clavierdraht sich absetzenden kleinen Kügelchen zu sammeln, zieht man denselben etwa alle drei Minuten heraus, zerdrückt die gebildete kleine Kruste in der Reibschale, wo sich

[1]) Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 623.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 277.

dann die etwas abgeplatteten Körnchen leicht aussuchen lassen. Gewöhnlich findet man sie an den Draht angeschmolzen. Man kann auch als negatives Polende einen fein zugespitzten stricknadeldicken Eisendraht anwenden, mit dessen Spitze man die Oberfläche der geschmolzenen Masse nur 1 bis 2 Minuten lang oben berührt, so dass um dieselbe eine durch den Strom selbst bewirkte heftige Glüherscheinung eintritt. Die gebildeten Metallkügelchen lösen sich dann von Zeit zu Zeit von der Drahtspitze ab und können, wenn sie unter langsamer Oxydation auf der Oberfläche umherschwimmen, mit einem plattgeschlagenen Eisendraht leicht aufgefischt werden. Um etwas grössere Kügelchen zu erhalten, kann man auch die Drahtspitze in einzelnen Intervallen eintauchen, und wieder bis zum Erscheinen eines kleinen elektrischen Flammenbogens an die Oberfläche emporziehen, wodurch man abwechselnd Abkühlung und starke Erhitzung bewirkt, die das Zusammenschmelzen des pulverförmig ausgeschiedenen Metalls befördert.

Die Reduction des Calcium aus dem Jodcalcium gelingt, nach Dumas[1]), nur in geschlossenen Gefässen, nicht aber unter gewöhnlichem Druck. Nach Liès-Bodart und Gobin[2]) erhält man es, wenn man Natrium mit einer äquivalenten Menge wasserfreien Jodcalciums bedeckt, in einem eisernen Tiegel, welcher mittelst eines aufgeschraubten Deckels verschlossen wird, zum Rothglühen erhitzt und dies $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden unterhält. Nach dem Erkalten findet sich das Calcium im oberen Theil des Tiegels oft zu einer einzigen Masse zusammengeflossen. Chlorcalcium wird auch bei sehr hoher Temperatur durch Natrium nicht zersetzt.

Caron[3]) hatte eine Methode angegeben, das Calcium durch Natriumlegirungen zu reduciren. Er fand, dass man auch Chlorcalcium durch Natrium allein reduciren könne bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des letzteren. Aus der entstandenen Calcium-Natrium-Legirung kann das Natrium abdestillirt werden, man erhält indess dabei das Calcium so fein vertheilt, dass es sich zu leicht oxydirt und daher nicht zusammengeschmolzen werden kann.

Ganz in der neuesten Zeit hat nun Caron[4]) eine Methode bekannt gemacht, nach welcher es ihm gelungen, verhältnissmässig grosse Mengen Calcium darzustellen. 300 Thle. geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium werden mit 400 Thln. destillirtem gekörnten Zink und 100 Thln. Natrium in Stücken gemischt und das Ganze darauf in einen Tiegel gebracht, den man in einem gewöhnlichen mit Dom versehenen Ofen zum Rothglühen erhitzt. Die Reaction ist sehr schwach und nach einiger Zeit sieht man Zinkflammen aus dem Tiegel treten. Man mässigt nun die Temperatur, um so, die Verflüchtigung des Zinks verhindernd, die Einwirkung zu verlängern, erhält jedoch die Temperatur so hoch wie möglich. Wenn der Tiegel eine viertel Stunde lang im Feuer war, nimmt man ihn heraus. Man findet auf dem Boden desselben nach dem Erkalten einen gut zusammengeschmolzenen sehr zerbrechlichen Regulus von glänzendem Bruch, manchmal aussen krystallisirt; er enthält gewöhnlich 10 bis 15 Proc. Calcium. Es ist dies eine Verbindung von Zink mit Calcium, die bei gewöhnlicher Tempe-

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 575; Annal. d. Pharm. Bd. CVIII, S. 128. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 23. — [3]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 441. — [4]) Compt. rend. T. L, p. 547.

ratur von Wasser kaum verändert wird. Schwefelsäure und Oxalsäure wirken wegen der Unlöslichkeit der gebildeten Salze nur schwach ein, während Salzsäure und Salpetersäure dieselbe rasch auflösen.

Um aus dieser Verbindung das Calcium zu erhalten, genügt es, sie in einen Tiegel von Retortenkohle zu bringen und das Zink durch Erhitzen zu verflüchtigen. Man muss die Verbindung in möglichst grossen Stücken in den Tiegel bringen, weil sich sonst das Calcium nur schwer vereinigt. Bei richtig geleiteten Operationen findet man am Boden des Tiegels einen Regulus von Calcium (Caron hat so etwa 40 Gramm auf einmal erhalten), welcher keine andere Metalle als die, welche das Zink verunreinigten und welche der Tiegel lieferte, enthält.

Das Calcium ist, nach Davy, ein silberweisses glänzendes Metall. Nach den neueren Forschern ist es hellgelb von der Farbe des Glockenmetalls oder des mit Silber legirten Goldes. Frisch angefeilt besitzt es einen ausgezeichneten Glanz, zeigt einen hackigen etwas ins Körnige übergehenden Bruch und kommt an Härte dem Kalkspath nahe (Matthiesen). Es ist weicher als Zink, härter als Zinn, sein specif. Gewicht ist etwa = 1,55 (Liès-Bodart), 1,566 und 1,548 (Matthiesen). Caron fand das specif. Gewicht 1,6 bis 1,8, Zahlen, welche wegen des Eisengehaltes des von ihm dargestellten Metalls zu hoch sind. Es ist ausnehmend duktil, lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu feinsten Platten aushämmern, welche indessen spröde sind und sich ohne zu zerbrechen nicht mehr biegen lassen.

In völlig trockener Luft hält sich das Metall einige Tage ohne anzulaufen und seinen Glanz zu verlieren; in feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer grauen Schicht und verwandelt sich nach einiger Zeit ganz in Kalkhydrat. Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Metall in der Rothglühhitze und verbrennt darauf mit ausserordentlichem Glanze. Nach Liès-Bodart verbrennt es an der Luft bei Rothglühhitze unter Funkensprühen mit gelber Flamme. Calciumfeilspäne in eine Spiritusflamme gestreut, verbrennen in prachtvollen sternförmigen Funken (Matthiesen).

Nach Caron verbrennt es nur schwer vor der Löthrohrflamme, weil es sich rasch mit einer Lage von Kalk überzieht. Beim Verbrennen der Feilspäne beobachtete er prachtvolle rothe Funken. Beim Verbrennen entwickelt sich kein Dampf, ein Beweis dafür, dass es bei der Verbrennungstemperatur nicht flüchtig ist (Caron). Mit Zink verbunden, wird von diesem bei der Destillation das Calcium in namhafter Menge mit übergerissen (Caron).

Mit Wasser in Berührung wird das Metall unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwickelung in Kalkhydrat verwandelt. Verdünnte Mineralsäuren bewirken die Oxydation noch rascher, und die verdünnte Salpetersäure veranlasst sogar oft eine Entzündung des Metalls, wenn man dasselbe in kleinen feinen Blättchen darauf wirft. In concentrirter Salpetersäure bleibt es selbst beim Erhitzen blank und erst nahe beim Kochen tritt lebhafte Oxydation ein. Trockenes Chlorgas greift das Metall in der Kälte nur wenig an, beim Erhitzen verbrennt es darin, wie auch in Jod- und Bromdampf, unter heftiger Feuererscheinung.

Auf kochenden Schwefel geworfen, verbindet es sich mit diesem unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung. In Phosphordampf wird es beim Glühen ohne Feuererscheinung zu Phosphorcalcium.

Quecksilber, warm damit zusammengerieben löst es leicht zu einem weissen Amalgam. *Hl.*

Calcium, Erkennung und Bestimmung desselben. Die Kalksalze sind farblos wenn die Säure farblos ist. Sie sind theils löslich theils unlöslich in Wasser, die letzteren lösen sich in Salpetersäure. Das Chlorcalcium und der salpetersaure Kalk sind deliquescirend und löslich in Weingeist.

Kalihydrat fällt aus den concentrirten Lösungen der Kalksalze Kalkhydrat als weissen Niederschlag, der sich in viel Wasser auflöst, weshalb in verdünnten Lösungen keine Fällung entsteht.

Ammoniak, wenn es völlig frei von Kohlensäure ist, fällt die Kalksalze nicht.

Kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak geben einen weissen anfangs sehr voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der frisch gefällt sich vollständig in Chlorammonium löst.

Gegen doppelt-kohlensaure Alkalien und phosphorsaures Natron verhalten sich die Kalksalze analog den Barytsalzen. Der phosphorsaure Kalk ist ausser in Salzsäure und Salpetersäure auch in Essigsäure löslich und wird durch Ammoniak aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Jodsaures Natron giebt nur in sehr concentrirten Lösungen nach längerem Stehen einen krystallinischen Absatz von jodsaurem Kalk.

Kieselfluorwasserstoffsäure, neutrales chromsaures Kali und chromsaurer Strontian, von welchen die Barytsalze gefällt werden, geben in den Lösungen der Kalksalze keine Fällung.

Verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze bringen in verdünnten wässrigen Lösungen der Kalksalze keinen Niederschlag hervor, nur bei Weingeistzusatz werden diese gefällt. In nicht verdünnten Lösungen bringen die genannten Reagentien entweder sogleich, oder nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk hervor, der sich in viel Wasser wieder löst. Da eine Gypslösung selbstverständlich Kalksalze nicht fällen hann, Baryt- und Strontiansalze aber fällt, so bedient man sich dieser zur Erkennung des Kalkes neben den letztgenannten alkalischen Erden.

Oxalsäure, oxalsaures Kali oder Ammoniak geben selbst in sehr verdünnten neutralen Kalklösungen einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Derselbe ist löslich in Salzsäure und Salpetersäure und aus diesen Lösungen wieder fällbar durch Ammoniak; dagegen ist er unlöslich in Essigsäure, wodurch er sich von dem phosphorsauren Kalk unterscheidet.

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak fällt neutrale Lösungen der Kalksalze nur wenn dieselben sehr concentrirt sind, es bildet sich dann nach einiger Zeit ein krystallinischer Absatz.

Barythydrat fällt aus concentrirten Kalklösungen Kalkhydrat.

Durch arsenige Säure wird Kalkwasser sogleich, Chlorcalcium erst auf Zusatz von wenig Ammoniak gefällt.

Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Kaliumeisencyanid fällen die Kalksalze nicht, Kaliumeisencyanür nur in concentrirten Lösungen oder bei längerem Stehen.

Die in Wasser unlöslichen Kalksalze löst man am besten in Essigsäure oder in Salzsäure. Im ersteren Falle scheidet man den Kalk

sofort durch oxalsaures Kali ab, im letzteren neutralisirt man die Lösung annähernd mit Ammoniak und fällt dann durch oxalsaures Kali oder oxalsaures Ammoniak. In sauren Lösungen erkennt man auch den Kalk durch Zusatz von Schwefelsäure und nachheriges Mischen mit Weingeist, in welchem, wie schon bemerkt, der schwefelsaure Kalk nicht löslich ist.

Werden lösliche Kalksalze mit Weingeist übergossen und dieser angezündet, so brennt er mit gelblich rother Flamme. Ebenso wird die Löthrohrflamme durch Kalksalze, am deutlichsten durch Chlorcalcium gelbroth gefärbt. Betrachtet man die Kalkflamme durch eine verdünnte Indigolösung, so erscheint sie olivengrün (Cartmell [1]).

Nach Bunsen [2]) geht die gelbe Flamme des chemisch reinen Chlorcalciums, durch eine sehr dünne Schicht von Indigolösung betrachtet, durch einen Anflug von violett in das Blau der ursprünglichen Lampenflamme über.

Zur quantitativen Bestimmung des Kalkes wird derselbe entweder in schwefelsaures oder kohlensaures Salz verwandelt. Die erstere Methode findet Anwendung bei den Kalksalzen mit in Alkohol löslichen Säuren, wenn keine anderen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind. Die Lösung wird mit überschüssiger Schwefelsäure, dann mit Alkohol versetzt, zwölf Stunden der Ruhe überlassen, filtrirt, der Niederschlag vollständig mit Alkohol, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen, getrocknet und mässig geglüht. Zu starkes und anhaltendes Glühen ist wegen eines möglichen Verlustes an Schwefelsäure zu vermeiden. In Kalksalzen, deren Säuren flüchtig sind, kann bei Abwesenheit anderer nicht flüchtiger Körper der Kalk auch in der Art bestimmt werden, dass man die trockene Verbindung in einer gewogenen Platinschale mit reiner etwas verdünnter Schwefelsäure übergiesst, durch vorsichtiges Erhitzen den Ueberschuss von Schwefelsäure verjagt und dann glüht. War das Kalksalz in Lösung, so wird die mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit in der Platinschale zuerst auf dem Wasserbade eingedampft, und dann wie angegeben die Schwefelsäure verjagt und geglüht.

Enthält die Flüssigkeit, in welcher der Kalk bestimmt werden soll, noch andere, zumal in Alkohol unlösliche oder schwer lösliche Substanzen, so fällt man entweder mit freier Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak, wo man dann den abgeschiedenen oxalsauren Kalk auf einem gewogenen Filter sammeln und bei 100°C. getrocknet ($CaO . C_2O_3 . HO$) wägen kann, oder ihn besser in kohlensauren Kalk verwandelt und dann wägt. Beabsichtigt man nicht in der vom Kalk befreiten Lösung Alkalien zu bestimmen, so kann man auch mit neutralem oxalsauren Kali oder Sauerkleesalz fällen. Bei der Fällung mit Oxalsäure oder den genannten oxalsauren Salzen muss, wegen der Löslichkeit des oxalsauren Kalkes in Säuren, selbst in Oxalsäure, die Flüssigkeit neutral sein, weshalb sie wenn sauer vorher mit Ammoniak übersättigt werden muss, wodurch indessen kein Niederschlag entstehen darf. Wendet man die Oxalsäure als Fällungsmittel an, so muss so viel Ammoniak zugesetzt werden, dass die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer werde.

---

[1]) Phil. Mag. [4.] T. XVI, p. 328; Journ. de pharm. [3.] T. XXXV, p. 353.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 266.

Nach der Fällung der heissen Lösung stellt man dieselbe etwa 12 Stunden an einen warmen Ort, damit sich der Niederschlag gehörig absetze; wird dies versäumt und zu rasch filtrirt, so erhält man leicht ein trübes Filtrat. Den filtrirten ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag glüht man im Platintiegel zur Ueberführung in kohlensauren Kalk. Die anfangs grauliche Färbung der Masse verschwindet beim längeren Erhitzen wieder. Man befeuchtet alsdann die Masse im Tiegel gleichmässig mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, glüht gelinde und wägt. Das Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak, Erhitzen und Wägen wird wiederholt. Hat das Gewicht zugenommen, so wiederholt man die angeführten Operationen bis das Gewicht constant bleibt. Statt eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak hierbei anzuweden, kann man auch ein Stückchen reines kohlensaures Ammoniak in den Tiegel werfen, gelinde glühen, wägen und dies ebenfalls bis zur Erlangung eines constanten Gewichts wiederholen.

Zweckmässig ist es den erhaltenen kohlensauren Kalk zur Controle nach der oben angegebenen Methode in schwefelsaures Salz überzuführen und dessen Gewicht auch zu bestimmen.

Ist die Menge des erhaltenen oxalsauren Kalkes sehr gering, so empfiehlt Fresenius[1]), denselben in kaustischen oder schwefelsauren Kalk umzuwandeln, und bewerkstelligt ersteres durch heftiges und langes Glühen des oxalsauren Kalkes über dem Gasgebläse; die Ueberführung in schwefelsauren Kalk geschieht durch Zusatz von Schwefelsäure, oder nach Schrötter's Methode, durch Glühen des oxalsauren Kalks mit reinem schwefelsauren Ammoniak.

Eine andere Methode, den Kalk zu bestimmen, besteht darin, dass man die betreffende Auflösung mit Ammoniak versetzt, kohlensaures Ammoniak in geringem Ueberschuss zufügt, einige Stunden in der Wärme stehen lässt, filtrirt, den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht, trocknet und gelinde glüht. Will man hierbei keine nennenswerthe Verluste erleiden, so hat man dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit nicht zu viel Salmiak oder andere Ammoniaksalze enthalte.

Statt den oxalsauren Kalk als solchen oder als kohlensauren Kalk zu wägen, kann die Menge desselben in diesen Niederschlägen auch auf maassanalytischem Wege bestimmt werden. Entweder glüht man den oxalsauren Kalk und bestimmt in dem Gemenge von kohlensaurem Kalk und Aetzkalk den Kalk alkalimetrisch (s. 2. Aufl. Bd. I. S. 456), oder man fällt den Kalk mit einer titrirten Oxalsäurelösung, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt nun in dem noch feuchten Niederschlag mittelst übermangansaurem Kali die Oxalsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 915), oder man titrirt mit demselben im Filtrat den Ueberschuss der zugefügten Oxalsäure[2]). Kraut[3]) hat dies Verfahren insofern modificirt, als er zur Fällung des Kalkes vierfach oxalsaures Kali, und zum Abtitriren der überschüssigen Oxalsäure chlorfreies übermangansaures Kali, erhalten durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren des gebräuchlichen, anwendet.

Um den Kalkgehalt (Härte) des Wassers zu bestimmen, bedient man sich, nach Clark, einer titrirten Seifenlösung (s. Wasser).

Von den durch Schwefelwasserstoff aus sauren, oder durch Schwefel-

[1]) Anleitung zur quant. chem. Analyse 4. Aufl. S. 187. — [2]) Hempel, Mémoire sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées. Lausanne 1853. — [3]) Henneberg, Journ. f. Landwirthschaft, 1853, S. 112 bis 120; Chem. Centralbl. 1856, S. 316.

ammonium aus neutralen Lösungen fällbaren Metallen trennt man den Kalk durch diese Reagentien.

Von der Thonerde scheidet man den Kalk durch Fällen der erstern mit Ammoniak oder mit Ammoniak unter Zusatz von Schwefelammonium, wobei man darauf zu achten hat, dass diese Reagentien kohlensäurefrei sind, wie man auch einen zu grossen Ueberschuss derselben vermeidet. Man filtrirt von der gefällten Thonerde möglichst rasch ab, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hält; aus dem Filtrat fällt man den Kalk durch oxalsaures Ammoniak. Man kann auch die Flüssigkeit, welche Kalk und Thonerde enthält, mit Ammoniak bis zur beginnenden Fällung versetzen, den gebildeten Niederschlag in Ammoniak wieder auflösen, dann etwas essigsaures Ammoniak zufügen und nun den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak fällen. Nach dem Absetzen in der Kälte filtrirt man den oxalsauren Kalk ab und fällt aus der Lösung die Thonerde durch Salmiak und Ammoniak.

Zur Trennung des Kalkes von der Magnesia verfährt man am besten folgendermaassen. Die verdünnte Lösung wird mit Salmiak versetzt, bis Ammoniak in derselben keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und der Kalk alsdann durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Diese Methode giebt, nach Scheerer[1]), keine genauen Resultate, wenn verhältnissmässig sehr kleine Kalkmengen von Magnesia abgeschieden werden sollen. Die Trennung gelingt in solchen Fällen sehr gut durch Verwandlung der beiden Erden in neutrale schwefelsaure Salze, Auflösen der Masse in Wasser und vorsichtiges Hinzufügen von Alkohol unter starkem Umrühren, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden hat sich aller Kalk als Gyps abgeschieden, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, auswäscht. Es gehört einige Uebung dazu, um sehr kleine Mengen von schwefelsaurem Kalk auf die gedachte Art abzuscheiden. Es scheidet sich durch den Alkohol immer etwas schwefelsaure Magnesia mit ab, weshalb man den abfiltrirten Rückstand in Wasser löst, mit Salzsäure und Ammoniak versetzt und den Kalk durch kohlensaures Ammoniak fällt. Handelt es sich um die grösste Genauigkeit, so kann man das abfiltrirte Gemenge von schwefelsaurer Magnesia und Gyps nach dem Auflösen in Wasser einer zweiten Präcipitation durch Alkohol unterwerfen und dann erst zur Fällung des Kalks mittelst oxalsauren Ammoniaks schreiten.

Sind Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden, so löst man in wenig Salzsäure, fügt Ammoniak bis zum Entstehen eines starken Niederschlags zu, löst diesen mittelst Essigsäure wieder auf und fällt alsdann den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak.

Von dem Strontian wird der Kalk in der Art geschieden, dass man die gefällten kohlensauren Verbindungen vorsichtig, unter Vermeidung eines Ueberschusses, in Salpetersäure löst, die Lösung in einer Flasche zur Trockne bringt und alsdann verkorkt erkalten lässt. Nun übergiesst man die Salzmasse mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols und schüttelt damit ohne zu erwärmen öfters um, wodurch sich allein salpetersaurer Kalk löst. Man filtrirt von dem rückbleibenden salpetersauren Strontian ab und fällt aus dem Filtrat den Kalk mit

[1]) Nachrichten der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 28. März 1859, Nro. 7.

Schwefelsäure. Auch auf indirectem Wege können die gemengten Basen bestimmt werden. Man wägt sie zuerst als kohlensaure Salze, indem man sie entweder mit kohlensaurem oder oxalsaurem Ammoniak fällt, ermittelt alsdann die Menge der in dem Niederschlag enthaltenen Kohlensäure durch Schmelzen mit Boraxglas und berechnet daraus den Inhalt an Kalk und Strontian. Dies Verfahren liefert, wenn nicht eine der Basen in zu geringer Menge vorhanden, sehr gute Resultate. (Fresenius[1]).

Um Kalk von Baryt zu trennen kann man die Erden in Chlormetalle verwandeln, welche man in einem tarirten Platintiegel glüht und dann wägt. Man bringt sie hierauf in ein Stöpselglas, behandelt sie mit absolutem Alkohol, welcher nur das Chlorcalcium löst. Man filtrirt vom Chlorbarium ab, wäscht mit absolutem Alkohol aus und fällt aus dem Filtrat den Kalk mit Schwefelsäure. Wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des Chlorbariums in Alkohol giebt diese Methode kein sehr genaues Resultat. Ein besseres Verfahren besteht darin, dass man die sehr stark verdünnte Lösung der Erden mit etwas Salzsäure versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Man filtrirt vom gefällten schwefelsauren Baryt ab, wäscht sorgfältig aus, concentrirt das Filtrat durch Eindampfen, übersättigt mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak.

Hat man Kalk von Baryt und Strontian zu trennen, so kann man zuerst den Baryt aus der neutralen oder schwachsauren Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure unter Weingeistzusatz fällen. Nach zwölfstündigem Stehen filtrirt man ab, wäscht mit einer Mischung von Wasser und Alkohol aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, fällt aus demselben den Strontian und Kalk durch Schwefelsäure, wägt die schwefelsauren Salze, führt sie durch Schmelzen mit dem zweifachen Gewicht kohlensaurem Natron in kohlensaure Salze über und trennt sie nach einer der angegebenen Methoden.

Hat man die drei Erden als schwefelsaure Salze, so digerirt man dieselben wiederholt längere Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, filtrirt ab, wäscht aus und übergiesst den Rückstand mit Salzsäure, welche den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt ungelöst lässt. Im Filtrat kann der Kalk vom Strontian, wie angegeben, getrennt werden.

Die Scheidung des Kalkes von den Alkalien bietet keine Schwierigkeiten dar; man fällt jenen durch oxalsaures Ammoniak, dampft die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht und wägt den Rückstand. *Hl.*

Calciumbromid, Bromcalcium: CaBr. Das Salz bildet sich beim Glühen von Kalk in Bromdampf. Es wird am besten erhalten, indem man Kalkhydrat oder kohlensauren Kalk in Bromwasserstoffsäure löst oder die Lösung von Bromeisen durch Kalk zersetzt, indem man an der Luft kocht, bis der grüne Niederschlag ziegelroth geworden, filtrirt und zur Trockne bringt.

Es bleibt eine dem Chlorcalcium ähnliche sehr weisse Masse von scharfem bitteren Geschmack zurück, die an der Luft rasch zerfliesst. In Wasser und Weingeist ist sie leicht löslich, in ersterem unter Er-

[1]) Anleitung zur quant. chem. Analyse. 4. Aufl. S. 389.

hitzung. Aus einer concentrirten Lösung krystallisirt das Bromcalcium aber schwierig in farblosen seideglänzenden wasserhaltenden Nadeln. In starker Glühhitze schmilzt das Salz bei Luftzutritt unter theilweiser Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, entwickelt es zuerst Bromwasserstoff, dann Bromdämpfe und schweflige Säure. Wird die Lösung mit Kalkhydrat gekocht und siedend filtrirt, so erhält man ein in feinen Prismen krystallisirendes basisches Salz, welches durch Wasser in sich lösendes Bromcalcium und zurückbleibenden Kalk zersetzt wird (Löwig).

Trockenes Bromcalcium absorbirt unter starker Erhitzung 3 Aeq. Ammoniakgas, indem es zu einem weissen voluminösen Pulver zerfällt (Rammelsberg). *Hl.*

Calciumchlorid, Chlorcalcium, salzsaurer Kalk, fixer Salmiak, Ca€l, findet sich im Meerwasser wie auch in verschiedenen Mineral- und Quellwassern gelöst.

Es entsteht beim Erhitzen von Kalk in Chlorgas oder in Chlorwasserstoff, im ersteren Falle unter Entwickelung von Sauerstoff, im letzteren unter Bildung von Wasser. Am vortheilhaftesten erhält man es durch Auflösen von kohlensaurem Kalk, z. B. Kreide oder Marmor, in schwefelsäurefreier (käuflicher) Salzsäure. Die noch sauer reagirende Flüssigkeit wird zur Oxydation von etwa vorhandenem Eisen- oder Manganoxydul mit Chlorwasser bis zum schwachen Geruch darnach versetzt, mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction gemischt, einige Zeit damit digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure genau neutralisirt; man dampft alsdann zur Trockne ab und schmilzt den Rückstand in einem bedeckten Tiegel unter Zusatz von etwas Salmiak, da sonst bei Luftzutritt zuweilen ein kleiner Theil des Chlorcalciums in Kalk verwandelt wird. Als Nebenproduct erhält man das Chlorcalcium bei der Ammoniakbereitung; der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte freien Kalk enthaltende Lösung mit Salzsäure gesättigt und abgedampft. Auf ähnliche Weise kann auch der käufliche Chlorkalk zur Bereitung dieses Salzes dienen.

Das geschmolzene Chlorcalcium ist eine weisse durchscheinende krystallinische Masse von 2,240 specif. Gewicht (Filhol[1]), die scharf salzig und herbe schmeckt, bei Rothglühhitze schmilzt, sich unter Erhitzung in Wasser löst und an der Luft in kurzer Zeit zerfliesst. Wegen der grossen Verwandtschaft zum Wasser eignet es sich ganz vorzüglich zum Entwässern und Trocknen von flüssigen und gasförmigen Körpern.

Aus einer sehr concentrirten Lösung krystallisirt es in grossen, gestreiften, sechsseitigen Säulen Ca€l + 6 aq. (= 49,1 Proc. Wasser), die sehr rasch zerfliessen und bei 29,0° C. (Kopp[2]) schmelzen. Specif. Gewicht bei 10° C. = 1,612 (Kopp). Sie lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser auf. Ungefähr gleiche Theile Schnee und krystallisirtes Chlorcalcium, in Pulverform mit einander gemengt, erzeugen eine Kälte, wobei Quecksilber gefriert (s. Kältemischung, Bd. IV, S. 212). Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle $^2/_3$ ihres Wassergehaltes und werden undurchsichtig (Graham), ebenso beim Er-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.]. T. XXI, p. 415; Journ. de pharm. T. LXIV, p. 155. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. XCIII, S. 129.

hitzen auf 200° C. (Mitscherlich), und ihre Zusammensetzung ist dann $CaCl + 2HO$. Nach völliger Austreibung des Wassers bleibt das Salz als eine weisse poröse Masse zurück, die, wenn sie dem Sonnenschein ausgesetzt wird, nachher im Dunkeln leuchtet (Homberg's Phosphor). Die concentrirte Lösung des Chlorcalciums wird häufig als Wasserbad von höherem Siedepunkte angewendet, eine Lösung von 50 Thln. Chlorcalcium auf 100 Thle. Wasser siedet bei 112° C., bei Anwendung von 100 Thln. Salz bei 128° C., von 200 Thln. Chlorcalcium bei 158° C., von 325 Thln. Chlorcalcium bei nahe 180° C. (Legrand[1]).

Das Chlorcalcium ist auch in Alkohol löslich, 10 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 80° C. 7 Thle. wasserfreies Salz. Beim Erkalten erhält man Krystalle einer Verbindung von Alkohol mit Chlorcalcium (s. Alkoholate 2. Aufl. Bd. I, S. 487). Hlasiwetz[2]) führt auch eine bestimmte Verbindung desselben mit Aceton an. Mit Amylalkohol giebt Chlorcalcium ebenfalls eine krystallisirte Verbindung (Johnson[3]). Ebenso mit Methylalkohol (s. 1ste Aufl. Bd. V, S. 261). Das Chlorcalcium absorbirt reichlich Ammoniakgas, weshalb man es nicht zum Trocknen dieses Gases anwenden kann. Es schwillt in der Ammoniakatmosphäre zu einem Pulver auf, welches $CaCl + 4NH_3$ ist. An der Luft, beim Erhitzen oder beim Befeuchten mit Wasser verliert es das Ammoniak. In Chlorgas entzündet sich diese Verbindung.

Das Chlorcalcium verbindet sich ferner mit Chromsäure und mit essigsaurem oder oxalsaurem Kalk (s. die betrf. Salze).

Basisches Chlorcalcium, $CaCl + 3CaO + 16$ aq., entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit Kalkhydrat kocht und siedend filtrirt. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in dünnen Prismen. Von Wasser und Alkohol wird es in neutrales Salz und Kalkhydrat zerlegt. Im wasserfreien Zustande ist es in dem Rückstande von der Ammoniakbereitung enthalten, durch Auskochen desselben mit Wasser wird das krystallisirte Salz ebenfalls erhalten. *(Wr). Hl.*

Calciumcyanid, $CaCy$, ist in fester wasserfreier Form unbekannt. In Lösung wird es erhalten durch Sättigen von wässeriger Blausäure mit Kalkhydrat und Filtriren. Es wird beim Abdampfen vollständig zersetzt; beim Kochen entwickelt die Lösung Blausäure und Kohlensäure und kohlensaurer Kalk bleibt zurück. Selbst Kohlensäure fällt aus der Lösung den Kalk. *(Wr.) Hl.*

Calciumeisencyanid s. Ferridcyancalcium.

Calciumeisencyanür s. Ferrocyancalcium.

Calciumfluorid, Fluorcalcium, $CaFl$, findet sich in der Natur als Flussspath (s. Bd. III, S. 170). Ferner finden wir es in einigen Mineralquellen (Karlsbad) sowie in den Knochen der Thiere, besonders im Email der Zähne. In relativ grösserer Menge findet es sich in den Knochen vorweltlicher Thiere; in den Zähnen eines Anoplotherium hat Lassaigne[4]) 15 Proc. Fluorcalcium nachgewiesen. Beim Vermischen der Lösung eines Kalksalzes und eines Fluorürs erhält man das Fluorcalcium in Form einer durchscheinenden

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 34. — [2]) Wien. akad. Ber. 1850. Juli, S. 171; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 355; Annal. d. Pharm. Bd. LXXV, S. 294. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 264. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. LII, S. 141.

opalisirenden Gallerte, welche sich auf dem Filter nicht auswaschen lässt. Fällt man die concentrirte wässerige Lösung eines Kalksalzes mit Flusssäure, so erhält man das Fluorcalcium in lockeren Flocken. Sind die Lösungen sehr verdünnt, oder enthalten sie zu viel freie Säure, so entsteht durch Flusssäure erst nach Zusatz von Ammoniak eine Fällung. Am besten erhält man das Fluorcalcium, wenn man Fluorwasserstoffsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk sättigt, wobei es körnig niederfällt und sich leicht abscheidet (Berzelius[1]).

In Wasser löst sich das Fluorcalcium kaum. Nach Wilson[2]) lösen 7000 Thle. Wasser bei 15,6°C. 0,26 Fluorcalcium. In Säuren auch in Flusssäure ist es nur sehr wenig löslich, dagegen löst es sich in wässerigen Ammoniaksalzen (Rose[3]). Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es in gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige durchscheinende Masse, welche erst bei 40°C. zersetzt wird; enthält es aber Kieselsäure, so entwickelt Schwefelsäure schon in der Kälte unter Aufbrausen und Erhitzung Fluorkieselgas, wobei die Masse undurchsichtig wird. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure bildet es wie mit Schwefelsäure eine durchscheinende aber nicht zähflüssige Masse. Kochende Salpetersäure zersetzt das Fluorcalcium theilweise. In der Glühhitze ist das Fluorcalcium schmelzbar. Beim Kochen mit wässerigem Kali oder Natron oder beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat wird es gar nicht, durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron nur unvollständig zersetzt.

1 Thl. Fluorcalcium mit $1^3/_4$ Thln. schwefelsaurem Kalk erhitzt, schmelzen leicht zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, welche beim Erkalten zu einem Email erstarrt. Bei längerem Schmelzen entweicht die Schwefelsäure und die Masse wird unschmelzbar. Ganz in derselben Weise verhält sich das Fluorcalcium zu schwefelsaurem Baryt oder Strontian. Wird Fluorcalcium mit dem halben oder doppelten Gewicht kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, so erhält man, nach Berthier, ein klares Liquidum, welches in stärkerer Hitze Kohlensäure verliert und undurchsichtig wird. Der Flussspath ist überhaupt ein vortreffliches Schmelzmittel (daher sein Name), weshalb man sich seiner bei metallurgischen Processen u. s. w. als Zuschlag bei strengflüssigen Erzen bedient. *Hl.*

Calciumhyperoxyd s. **Calciumperoxyd.**

Calciumjodid, Jodcalcium, Calciumjodür: CaI. Man erhält es durch Lösen von Kalk in Jodwasserstoffsäure. Die Lösung wird unter Abschluss der Luft zur Trockne verdampft und erhitzt. Es bildet so eine weisse zerfliessliche Salzmasse, welche bei abgehaltener Luft in der Glühhitze nicht zersetzt wird, bei Zutritt derselben in Kalk und entweichende Joddämpfe zerfällt. Es löst sich leicht in Wasser und durch Abdampfen und Erkalten dieser Lösung soll man das Salz, nach Berthemot[4]), in langen Wasser enthaltenden Nadeln erhalten.

Ein Calciumperjodid wird, nach Berzelius, in grossen gestreiften schwarzen metallglänzenden Krystallen erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Calciumjodids mit Jod sättigt und die schwarze Flüssigkeit im luftleeren Raum über kohlensaurem Kali abdunstet. Dieselbe Verbindung, deren Zusammensetzung übrigens nicht näher ermit-

[1]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 20. — [2]) Chem. Gaz. 1850, S. 366. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 112. — [4]) Journ. de pharm. T. XIII, p. 416.

telt ist, scheint auch beim Zusammenreiben von Jod mit Kalk zu entstehen. Beim Vermischen von jodsaurem Kalk mit Jodcalcium entsteht eine braune Verbindung, von welcher Berzelius glaubt, sie sei gebildet aus dem oben beschriebenen höheren Jodcalcium und Kalk.

Hl.

Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk, Kalkerde, CaO, findet sich in der Natur stets gebunden an Säuren, so an Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Es ensteht beim Verbrennen des Calciums, wie durch längere Einwirkung feuchter Luft auf dasselbe, bleibt jedoch im letzteren Falle stets mit Wasser verbunden. Zur Darstellung des reinen Oxyds bedient man sich selten des salpetersauren, gewöhnlich des kohlensauren Kalkes, aus welchem man durch anhaltendes Glühen die Kohlensäure austreibt. Im Grossen wird diese Operation in den Kalkbrennereien ausgeführt (s. Kalk, gebrannter, Bd. IV, S. 299).

Am reinsten erhält man das Calciumoxyd aus weissen Marmorstücken, welche in einem gut ziehenden Windofen mit Kohlen geschichtet geglüht werden. Man schabt die äussere schmutzige Rinde, welche von der Asche der Kohlen herrührt ab, und zerbricht jedes einzelne Stück der geglühten Masse, um sich zu versichern, dass nicht im Innern noch ein Kern von kohlensaurem Kalk sich befindet. Man kann auch den Marmor oder isländischen Doppelspath im Platintiegel oder irdenen Tiegel durch heftiges Glühen von der Kohlensäure befreien. Der reine Kalk ist weiss, weich, nur in den höchsten Hitzegraden schmelzbar, und hat einen scharfen ätzenden Geschmack. An der Luft zerfällt er allmälig (zerfallener Kalk), und geht unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure in ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat über. Wird das Calciumoxyd mit Wasser zusammengebracht, so verbindet es sich damit unter Zischen und so bedeutender Wärmeentwickelung, dass dieselbe bis zum Entzünden von Schwefel, Schiesspulver etc. steigen kann. Selbst mit Eis erhitzt sich Kalk auf 100° C. Man nimmt beim Löschen des Kalkes einen eigenthümlichen Laugengeruch wahr. Der Kalk zerfällt bei Aufnahme von Wasser unter Entwickelung eines eigenthümlichen Laugengeruchs zu einem lockeren weissen Pulver, welches das Hydrat des Calciumoxyds ist und gemeiniglich „gelöschter Kalk“ genannt wird, zum Unterschied von wasserfreiem Calciumoxyd, dem „gebrannten Kalk“.

Der Kalk löst sich in Wasser nur wenig, und zwar weniger in heissem als in kaltem Wasser. Nach Dalton löst er sich in 778 Thln. Wasser von 15°C., in 972 Thln. von 54° C. und in 1270 Thln. von 100° C. Man erhält so eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, bekannt unter dem Namen „Kalkwasser“ (s. Bd. IV, S. 307). Bedeutend leichter als in reinem Wasser löst sich der Kalk in Zuckerlösung (s. Zucker-Kalk). *Hl.*

Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschter Kalk: CaO.HO. Lässt man Calcium an feuchter Luft liegen, so zerfällt es unter Bildung von Kalkhydrat. Dieses bildet sich auch beim Fällen von concentrirten Lösungen der Kalksalze mit Kali oder Natron als weisser voluminöser Niederschlag und beim Besprengen oder Uebergiessen von gebranntem Kalk mit Wasser (s. unter Calciumoxyd). Bei Anwendung von wenig Wasser zerfällt der gebrannte Kalk zu einem trocke-

nen Pulver, eine grössere Menge des ersteren bildet damit einen Teig, den Kalkbrei, der beim Erkalten hart wird und bei noch mehr Wasserzusatz einen dünnen Brei liefert (s. Kalkmilch, Bd. IV, S. 303). Man kann das Kalkhydrat krystallisirt erhalten, wenn man Kalkwasser über Vitriolöl verdunsten lässt. Beim schwachen Glühen verliert das Kalkhydrat ohne vorher zu schmelzen sein Wasser. An der Luft zieht es Kohlensäure an.

Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels und findet auch sonst in der Technik als wohlfeile Base, in der Gerberei und Färberei, zur Bereitung von Chlorkalk etc. vielfache Anwendung.

(Wp). Hl.

Calciumoxydsalze, Kalksalze. Von den Calciumverbindungen kommen hauptsächlich der kohlensaure Kalk (Kalkspath, Arragonit, Kalkstein, Marmor, Kreide), der schwefelsaure Kalk (Anhydrit, Gyps) in grösseren Massen in der Natur vor; der phosphorsaure Kalk (Apatit, Phosphorit) findet sich seltner in grossen Massen, ist aber sehr verbreitet. Von den Haloïdsalzen findet sich namentlich Fluorcalcium (Flussspath) und Chlorcalcium, letzteres namentlich im gelösten Zustande im Meerwasser, Quellwasser u. s. w. Kalksalze theils von anorganischen (Phosphorsäure), theils von organischen Säuren finden sich sehr allgemein in den Pflanzen, entweder im Saft gelöst, oder in ungelöster Form; bei vielen Pflanzen ist die Ausbildung an die Gegenwart von Kalksalzen gebunden (Kalkpflanzen z. B. Bohnen und Erbsen, Klee, Tabak). Auch im Thierreich finden sich die Kalksalze sehr allgemein, wir finden hier den kohlensauren und phosphorsauren Kalk theils in Lösung, häufig in fester Form (Eierschalen, Knochen, Concretionen).

Die Kalksalze lassen sich direct durch Sättigen der reinen Base oder durch Zersetzung des Carbonats mit Säuren darstellen, so wie oft durch doppelte Zersetzung; der reine Kalk zersetzt auch die Salze der Erden sowie der schweren Metalloxyde unter Abscheidung der Basen.

Das Calciumoxyd ist eine einatomige Base, sie bildet meistens neutrale, seltener saure oder basische Salze. Die Kalksalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind meistens krystallisirbar. Die neutralen Salze reagiren neutral, sie sind zum Theil in Wasser löslich, diese schmecken bitterlich stechend; manche Kalksalze lösen sich reichlicher in kaltem als in siedendem Wasser; manche lösen sich auch in Alkohol, so salpetersaurer Kalk und namentlich Chlor-, Brom- und Jodcalcium, die leicht zerfliesslich sind; auch die Kalksalze mancher organischen Säuren sind in Alkohol löslich. In Wasser unlöslich oder schwer löslich ist namentlich der kohlensaure, schwefelsaure, schwefligsaure, arsenigsaure, phosphorsaure und oxalsaure Kalk; viele dieser Salze lösen sich in verdünnten Säuren, einige werden dann durch Ammoniak wieder gefällt, andere nicht.

Die basischen Kalksalze sind unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren; die sauren Kalksalze sind grösstentheils in Wasser löslich.

Die Kalksalze werden durch Erhitzen nicht zersetzt, wenn die Säure nicht leicht flüchtig oder zersetzbar ist, wie Kohlensäure, Salpetersäure, organische Säuren.

Die Reactionen der Kalksalze sind oben (S. 659) ausführlich besprochen, sie werden leicht erkannt durch das Verhalten gegen reine,

kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, gegen Schwefelsäure, Oxalsäure und deren Salze, sowie an der rothgelben Färbung, welche die in Weingeist löslichen Kalksalze der Flamme derselben ertheilen.

Die Kalksalze unterscheiden sich von den Baryt- und Strontiansalzen dadurch, dass sie nicht durch schwefelsauren Kalk, noch durch Kieselflusssäure, und in verdünnten Lösungen auch nicht durch chromsaures Kali oder Schwefelsäure gefällt werden. Von den Magnesiasalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak gefällt werden; von den Salzen der Thonerde und Beryllerde sind sie dadurch zu unterscheiden, dass sie durch reines Ammoniak nicht niedergeschlagen werden; endlich werden die Kalksalze durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht gefällt, wie die Salze der schweren Metalle. *Fe.*

Calciumoxysulfuret wird, nach Rose, erhalten, wenn man Schwefelcalcium, dargestellt durch Reduction von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, mit viel Wasser kocht, siedend filtrirt und die Lösung in einer lufthaltenden Retorte einkocht; es entweicht mit den Wasserdämpfen viel Schwefelwasserstoff, aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich schwefligsaurer Kalk als weisses Pulver ab, und beim weiteren Concentriren der Mutterlauge erhält man goldgelbe Nadeln, welchen Rose[1]) die Formel $5\,CaO \,.\, CaS_5 + 20$ Aq. beilegt. Die Zersetzung geht so vor sich, dass der durch den Luftzutrittt gebildete unterschwefligsaure Kalk, indem er sich in schwefligsaures Salz verwandelt, Schwefel an einen Theil des gebildeten Schwefelcalciums abgiebt, wodurch dies in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt wird, welches mit Kalk und Wasser verbunden die gelben Krystalle bildet. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verlieren die Krystalle, ohne ihre Form zu verändern, Wasser und Schwefel und es bleibt ein weisser Rückstand, welcher, mit Salzsäure behandelt unter Abscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff entwickelt und schwefelsauren Kalk enthält. *Hl.*

Calciumperoxyd, Calciumsuperoxyd, Calciumhyperoxyd: CaO_2. Man erhält das Hydrat desselben in Form eines weissen Pulvers oder glänzender Schüppchen, wenn man Kalkwasser mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mischt. Es zersetzt sich unter Wasser und beim Trocknen (Thénard). Durch Leiten von Sauerstoff über erhitzten Aetzkalk lässt es sich nicht darstellen. *Hl.*

Calciumphosphoret, Phosphorcalcium, s. unter Phosphormetalle (Bd. VI, S. 288).

Calciumrhodanür, Rhodancalcium, Calciumsulfoeyanid, Calciumsulfocyanür, Schwefelcyancalcium: $Ca\,CyS_2$. Diese Verbindung wird erhalten durch Sättigen von Rhodanwasserstoffsäure mit Kalk, oder durch Schmelzen von Calciumeisencyanür mit Schwefel, Auslaugen der Masse und Krystallisiren. Man erhält aus der alkoholischen Lösung zerfliessliche Krystalle $Ca\,CyS_2 + 3\,HO$, die sich leicht in Wasser und Weingeist auflösen. Die wasserhaltenden Krystalle verwittern in trockener Luft. Das Krystallwasser geht erst bei 170° C. völlig fort, bei welcher Temperatur die Zersetzung des Salzes beginnt. *Hl.*

[1]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 433.

Calciumsulfhydrat: CaS, HS. Es bildet sich neben Kalkhydrat, wenn man Schwefelcalcium wiederholt mit Wasser auskocht. Am besten erhält man es, wenn man durch in Wasser vertheiltes Kalkhydrat oder Schwefelcalcium solange es noch absorbirt wird, Schwefelwasserstoffgas leitet. Es muss hierbei öfters umgerührt werden, um die Absorption zu befördern. Auch ist darauf zu achten, dass man nicht zu wenig Wasser anwende, weil sonst das sich bildende Schwefelcalcium nur theilweise in Sulfhydrat übergeht. Das Salz durch Vermischen gesättigter Lösungen von Chlorcalcium und Kaliumsulfhydrat darzustellen gelingt nicht, unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwickelung bildet sich ein schleimiger Niederschlag.

Die Lösung des Calciumsulfhydrats schmeckt scharf bitter und hepatisch, reagirt alkalisch und wirkt schwach ätzend. Das Calciumsulfhydrat kann aus derselben nicht krystallisirt erhalten werden, selbst nicht durch Abdampfen in Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume. Sobald sich hierbei das Salz abzuscheiden beginnt, entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es krystallisirt Schwefelcalcium in seideglänzenden Prismen. Beim Eintrocknen bläht sich die Masse unter fortwährender Schwefelwasserstoffentwickelung auf und es bleibt ein Rückstand, aus dem Manganchlorür keinen Schwefelwasserstoff mehr frei macht (s. unter Bariumsulfhydrat Bd. II, 1, S. 661). Wird die Lösung in einer lufthaltenden Retorte eingekocht, so entweicht neben den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoff, und man erhält schwefligsauren Kalk und Calciumoxysulfuret (s. dieses). Das Calciumsulfhydrat übt ähnlich wie das Rhusma (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 863) eine eigenthümliche Wirkung auf die Haare aus. Von behaarten Flächen, welche man mit einem Brei bestreicht, der Calciumsulfhydrat enthält, können nach einigen Minuten die Haare leicht abgeschabt werden. Ein zu diesem Zweck geeignetes Präparat erhält man nach Böttger [1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in dünnen Kalkbrei bis die Masse blaugrau (durch beigemengtes Schwefeleisen) geworden. Die zu enthaarenden Flächen werden eine Linie dick mit dem Brei bestrichen, welchen man nach 1 bis 2 Minuten mittelst eines stumpfen Messers mit den Haaren abschabt. Das Calciumsulfhydrat ist von verschiedenen Chemikern im Gaskalk nachgewiesen worden. Der Preis verhindert die Anwendung des Calciumsulfhydrats zum Enthaaren der Felle in der Gerberei. *Hl.*

Calciumsulfuret, Schwefelcalcium: CaS. Das Einfach-Schwefelcalcium kann auf trockenem Wege dargestellt werden. Man erhält es durch Glühen von gepulvertem schwefelsauren Kalk in einem Kohlentiegel oder mit $^1/_3$ Kohlenpulver gemengt. Ein gutes Product gewinnt man auch, wenn man gebrannten Gyps mit 1 Thl. Kohlenpulver und $^1/_4$ Thl. Roggenmehl zu einem Teig knetet und die daraus geformten Kugeln nach dem Austrocknen, ähnlich wie beim Schwefelbarium, zwischen Kohlen ausglüht. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird das Schwefelcalcium auch durch Glühen von gleichen Theilen Kalkhydrat und Schwefel oder 2 Thln. kohlensaurem Kalk und 1 Thl. Schwefel in einem verschlossenen Gefässe dargestellt. Das auf letztere Weise erhaltene Präparat ist immer ein Gemenge von 3 At. Einfach-Schwefelcalcium mit 1 At. schwefelsaurem Kalk, welches in der Phar-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 79.

macie den Namen Kalkschwefelleber, *Hepar sulfuris calcareum* hat. Leitet man Schwefelwasserstoff über in einer Porcellanröhre glühenden Aetzkalk, so entsteht ebenfalls unter Wasserbildung Einfach-Schwefelcalcium. Beim Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf bildet sich auf 2 At. Schwefelcalcium 1 At. kohlensaurer Kalk.

Das Einfach-Schwefelcalcium ist ein weisses zuweilen röthlich oder gelblich gefärbtes Pulver, es ist geruchlos und von hepatischem Geschmack. Nach der Bestrahlung durch Sonnenlicht leuchtet es im Dunkeln (Canton's Phosphor). Es erfordert gegen 500 Thle. Wasser zur Auflösung; aus der farblosen, schrumpfend hepatisch schmeckenden Flüssigkeit lässt es sich beim Verdampfen unter der Luftpumpe in weissen Blättchen krystallisiren. Wird es mit oft erneuten grossen Mengen von Wasser gekocht, so zerfällt es langsam in eine Lösung von Calciumsulfhydrat und in zurückbleibendes Kalkhydrat, dem noch etwas Schwefelcalcium beigemischt ist.

Das Zweifach-Schwefelcalcium, CaS_2, entsteht beim Kochen von Kalkhydrat, Schwefel und Wasser, oder von 1 Thl. Schwefelcalcium, 1 Thl. Schwefel und Wasser. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich hyacinthrothe durchscheinende Krystalle ab, die 31,84 Proc. = 3 Aeq. Krystallwasser enthalten. Sie sind in 400 Thln. kaltem Wasser löslich, und haben einen scharfen bitteren alkalischen Geschmack. Das Krystallwasser kann durch gelindes Erhitzen im luftleeren Raume ausgetrieben werden, das Zweifach-Schwefelcalcium bleibt hierbei als weisses Pulver zurück.

Kocht man Kalkhydrat oder Einfach-Schwefelcalcium und Wasser mit einem Ueberschuss von Schwefel, so löst sich Schwefel auf und die gelbe Flüssigkeit enthält Calciumpersulfid oder Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, und bei Anwendung von Aetzkalk ausserdem noch Zweifach-Schwefelcalcium und unterschwefligsauren Kalk. Beim Verdampfen im luftleeren Raume erhält man eine gelbe nicht krystallinische in Alkohol lösliche Masse, die sich in höherer Temperatur in Einfach-Schwefelcalcium und abdestillirenden Schwefel zersetzt. Die Auflösung des Fünffach-Schwefelcalciums dient zur Bereitung von Schwefelmilch, von Wasserstoffschwefel, und in Leinwandbleichereien wird sie ihrer Wohlfeilheit wegen statt Potasche verwendet. *Hl.*

Calcoferrit nannte J. R. Blum[1]) ein Mineral von Battenberg in Rheinbaiern, welches nach Reissig nach der Formel $2\,Fe_2O_3 . PO_5 + 2\,(2\,CaO . PO_5) + 12\,HO$ zusammengesetzt ist. Dasselbe stellt krystallinischblättrige Partien meist mit nierenförmiger Gestalt oder auch Kugeln mit drusiger Oberfläche dar, die im Inneren strahligblättrig sind. Es ist in einer Richtung vollkommen, nach zwei anderen unter einander schiefwinkligen, doch auf jener senkrechten in Spuren spaltbar, daher wahrscheinlich orthorhombisch. Schwefelgelb, grünlich gelb, zeisiggrün bis gelblich weiss, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, in dünnen Blättchen durchscheinend; Strich licht schwefelgelb, sehr spröde; Härte = 2,5; specif. Gewicht = 2,52 bis 2,53. Vor dem Löthrohre ist es sehr leicht zu einer schwarzen glänzenden magnetischen Kugel schmelzbar, giebt im Kolben erhizt viel Wasser und ist in Salzsäure leicht löslich. *K.*

---

[1]) v. Leonhard's Jahrb. für Mineral. 1858, S. 287.

Calderit wurde ein Mineral aus Nepal in Indien genannt, welches nach Söchting[1]), ein Granat sein soll. *K.*

Caledonit kupferhaltiges schwefelsaures Blei, Kupferbleispath, Halblasurblei, paratomer Bleibaryt, *Cupreous Sulphato-Carbonate of Lead* von Leadhills in Schottland. Nach Brooke's[2]) und Thomson's[3]) Analysen $3 (PbO . SO_3) + 2 (PbO . CO_2) + CuO . CO_2$, krystallisirt orthorhombisch und ist unvollkommen nach einem Querdoma von 95°, nach den Quer- und Längsflächen spaltbar, welche Gestalten an den Krystallen vorherrschen. Span- bis berggrün, Strich grünlich weiss, wachsartig glänzend, stark durchscheinend; Härte = 2,5 bis 3,0; specif. Gewicht = 6,4. Es ist vor dem Löthrohre leicht zu Blei reducirbar, in Salpetersäure löslich, schwefelsaures Bleioxyd ausscheidend. *K.*

Calendulin[4]), Ringelblumenschleim. Ein den Pflanzenschleimen in einigen Beziehungen sich anreihender, aber, wie es scheint, nicht damit identischer Körper, von Geiger zuerst in den Blumen und Blättern von *Calendula officinalis* aufgefunden, später auch von Stoltze untersucht. Dieser Körper unterscheidet sich von dem Pflanzenschleim durch seine Löslichkeit in Alkohol. Wird zur Darstellung von Calendulin das weingeistige Extract der Blumen und Blätter nach dem Abdampfen zuerst mit Aether von einer wachsartigen Materie befreit und dann mit Wasser behandelt, so bleibt das Calendulin als eine aufgequollene schleimige Substanz zurück, die beim Eintrocknen durchscheinend, gelblich und spröde wird, beim Befeuchten mit Wasser aber wieder wie vorher aufquillt; diese Substanz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich und selbst in siedendem sehr wenig löslich. Dagegen wird sie von absolutem wie von wässerigem Alkohol leicht aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung wieder gallertartig niedergeschlagen. Das Calendulin ist unlöslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, verdünnte Säuren wirken nicht darauf ein, concentrirte Essigsäure löst es aber, auch in verdünnten kaustischen Alkalien ist es löslich. Seine Lösung wird durch Galläpfeltinctur nicht gefällt. Es ist zweifelhaft, ob Geiger eine reine Substanz untersuchte. *Fe.*

Caliaturholz s. Sandelholz, Bd. VII, S. 228.

Californin nennt Winckler[5]) einen gelben amorphen leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslichen Bitterstoff, den er aus einer Rinde darstellte, welche er für *Chiva californica* hielt; er nannte daher diesen Stoff Californin. Nach Mettenheimer[6]) war die von Winckler untersuchte Rinde durchaus verschieden von der Rinde von *Chiva californica*, und hat Aehnlichkeit mit *Cortex Autour.*

Calisayarinde s. unter Chinarinde.

Calluna vulgaris, *Sal.*, *Erica vulgaris* L. Heidekraut, zur Familie der *Ericineen* gehörend. Die so allgemein verbreitete

---

[1]) Deutsche geolog. Gesellschaft. Bd. IX, S. 4. — [2]) Edinb. phil. Journ. T. III, p. 117. — [3]) London and Edinb. philos. Magaz. 1840, p. 402. — [4]) Dissertatio de Calendul. officin. Heidelberg, 1818; Berliner Jahrbücher Bd. XX, S. 212; Bd. XXI, S. 282. — [5]) Buchner's Repert. Bd. LXXXII, S. 20. — [6]) Ebendas. Bd. LXXXIX, S. 345.

Pflanze enthält nach Bley einen nicht näher untersuchten Farbestoff, nach Rochleder eine eigenthümliche Gerbsäure die Callutannsäure (s. d. Art.); ferner enthalten die Blätter und Zweige nach ihm eine geringe Spur ätherisches Oel, eine Säure, vielleicht Citronensäure, und etwas Ericolin. 100 Thle. lufttrockenes Kraut geben, nach Sprengel, 1,95 Asche (I); Röthe fand in dem Ende August gesammelten Kraut 55,5 Wasser, und die getrocknete Pflanze gab 6,35 Proc. Asche (II). Nutzinger fand in der auf Moorgrund gewachsenen lufttrockenen Pflanze 2,87 Proc. Asche (III); Thielau fand in der auf Liassandstein wie die vorige blühend gesammelten Pflanze 3,32 Proc. Asche (IV). Die Bestandtheile der Asche sind:

	I.	II.	III.	IV.
Kali	4,8	10,6	6,4	29,6
Natron	10,2	0,8	5,4	
Kalk	26,5	12,0	33,5	15,5
Magnesia	8,4	6,7	8,0	6,6
Thonerde	2,3	—	0,8	0,5
Eisenoxyd	2,7	4,9	2,0	1,5
Manganoxyd	4,6	4,1	3,8	4,7
Chlor	4,9	—	1,8	4,1
Schwefelsäure	5,2	1,7	1,4	1,0
Phosphorsäure	0,6	10,9	4,0	5,3
Kieselsäure	29,7	48,1	32,7	30,9

Fe.

Callus. Die bei Knochenbrüchen die Bruchenden verbindende Masse nennt man in der Chirurgie Callus. Der Verklebung der Wunden und ihrer Vernarbung entspricht die provisorische und die definitive Callusbildung bei Knochenbrüchen. Der provisorische Callus erscheint in der ersten Woche nach geschehenem Bruche und von dem Periost abgesondert, umfasst die Enden der gebrochenen Knochen sowohl aussen als innen als eine Art Ring, und hält sie nur unvollkommen zusammen. Definitiv wird der Callus in den späteren Perioden der Heilung genannt, wenn das Exsudat zwischen den Bruchflächen wirklich verknöchert erscheint.

Die Neubildung erfolgt beim Callus höchst wahrscheinlich ebenso wie bei primärer Ossification: in dem amorphen Cytoblastem entstehen zuerst Knorpelzellen und zwischen ihnen die hyaline Intercellularsubstanz des Knorpels, kurz, wahrer Knorpel. Hierauf vermehren oder vergrössern sich die Knorpelzellen, treten gruppenweise zusammen; aus diesen Gruppen von Zellen bilden sich Höhlenräume, und indem diese mit einander in Verbindung treten, entstehen Canäle, die nachherigen Markcanäle, Zellen der schwammigen Knochensubstanz u. s. w. In diesen entstehen Knochenmark, Gefässe; die Intercellularsubstanz sondert sich in Schichten, in der die Knochenkörperchen sich bilden. Die Bildung der letzteren erfolgt wahrscheinlich so, dass die Knorpelzellen verkümmern, sich durch Ablagerung an der innern Wand unter Rücklassung von Hohlräumen, den verzweigten Canälchen der Knochenkörperchen zusammenziehen. Zugleich mit diesen morphologischen Veränderungen finden chemische statt. Die Callusmasse imprägnirt sich mit Kalksalzen, während ihre organische Grundlage entweder Chondrin, bleibt oder in gewöhnlichen Leim übergeht. Je jünger der Callus ist, um so weniger Kalksalze und um so mehr organische Grundlage ent-

hält er. Dies ergiebt sich aus der nachstehenden Analyse von Lassaigne, der von einem gebrochenen Knochen den gesunden Theil, ferner den innersten und den äussersten Theil des Callus untersuchte.

Lassaigne fand in 100 Thln.:

	Gesunder Knochen	Innerster Callus	Aeusserster Callus
Phosphorsauren Kalk	40	32,5	33
Kohlensaures Kali	8	6	6
Lösliche Salze	12	13	11
Organische Materie	40	48,5	50

Callusmassen von Thierknochen hat v. Bibra analysirt und nachstehende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Phosphorsaurer Kalk	32,62	38,69	59,32	36,83	43,90
Kohlensaurer Kalk	1,01	1,70	1,89	10,84	5,69
Phosphorsaure Magnesia	1,13	1,15	1,80	2,06	1,20
Salze	1,79	1,99	1,00	1,04	0,74
Knorpelsubstanz	61,41	54,47	33,26	46,78	46,97
Fett	2,04	2,00	2,73	1,45	1,50

I. und II. Callus am Femur von *Lepus timidus*; — III. gesunder Theil des Knochens; — IV. Callus der Tibia von *Lepus cuniculus*; — V. Callus der Rippe von *Equus caballus*. *(Vl.) G.-B.*

Callutannsäure, Haidekrautgerbsäure. Eine aus dem gewöhnlichen Heidekraut (*Erica* oder *Calluna vulgaris*) dargestellte Gerbsäure, von Rochleder[1]) untersucht. Formel: $C_{14}H_7O_9$ oder $HO.C_{14}H_6O_8$. Zur Darstellung der Gerbsäure wird das Kraut ohne die Wurzel mit Weingeist ausgekocht und von dem Auszug der Weingeist im Wasserbade abdestillirt. Den so erhaltenen Rückstand mischt man mit Wasser und filtrirt den dadurch entstandenen grünen Niederschlag von Fett, Chlorophyll u. dergl. ab. Das Filtrat wird mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen und mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, worin er nur theilweise löslich ist. Die filtrirte Lösung versetzt man mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschuss, wodurch ein Niederschlag von der Farbe des Chromgelbs entsteht. Diesen vertheilt man in Wasser und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in eine Retorte, durch welche ein Strom von Kohlensäure geleitet wird, und dampft sie im Chlorcalciumbade ab. Dabei bleibt wasserhaltige Callutannsäure als eine bernsteingelbe geruchlose Masse zurück. Mit Alkalien und alkalischen Erden so wie mit Silberoxyd lässt sich keine Verbindung der Callutannsäure darstellen, indem die ersteren Salze an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen, das Silberoxyd aber in Berührung mit der Säure sogleich reducirt wird. Mit Eisenchlorid giebt sie eine grüne Färbung, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd so wie mit Zinnchlorid schön gelb gefärbte Niederschläge. Rochleder hat zwei Bleisalze untersucht, welche bei 100° C. getrocknet folgenden Formeln entsprechen: $5 PbO.HO + 2 C_{14}H_6O_8$ und $8 PbO.2 HO + 3.C_{14}H_6O_8$; danach erscheint die Säure $C_{14}H_6O_8$ als eine zweibasische.

---

[1]) Wiener Akadem. Berichte Bd. IX, S. 286; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 354; Journ. für prakt. Chem. Bd. LVII, S. 189.

Eine warme, wässerige Lösung von Callutannsäure giebt mit Zinnchlorid einen eigelben Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels sich löst. Bei 100° C. getrocknet $= 7\,SnO_2 . 2\,HO + 2\,C_{14}H_6O_8$.

Die Callutannsäure kann als Farbstoff für wollene Zeuge gebraucht werden. Eine wässerige Lösung derselben, mit Zinnchlorid und einigen Tropfen Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, färbt mit Alaun gebeizte Wolle, je nach der Concentration und Zeitdauer, schwefelgelb bis chromgelb.

Eine wässerige Lösung von Callutannsäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, verliert Wasser oder die Elemente desselben, und geht in einen gelbrothen Farbestoff über, den Rochleder Calluxanthin nennt und der bei 100° C. getrocknet $= C_{14}H_5O_7$ ist, also aus der Callutannsäure durch Entziehung von Wasser entstand. Am besten gelingt die Darstellung desselben, wenn man zu einer heissen wässerigen concentrirten Lösung tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Calluxanthin in gelben Flocken aus. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Auch in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich auf, zieht aber rasch Sauerstoff an und wird dann von verdünnten Säuren in rothbraunen Flocken gefällt. *(Wp.) Fe.*

Calluxanthin s. Callutannsäure.

Calmusöl. Das ätherische Oel der Wurzel von *Acorus Calamus*, durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen. Die Angaben über die Ausbeute von Oel sind sehr abweichend; nach einer Angabe soll die ganze Wurzel nur $^1/_{10}$ Proc., die äussere Wurzelrinde 1 Proc. ätherisches Oel geben; nach Martius geben die ganzen Wurzeln 1 Proc., die frischen Abschnitte vom Schälen der Wurzel fast $^1/_3$ Proc. Oel. Trommsdorf giebt als Resultat der chemischen Untersuchung der Wurzel nur 0,04 Proc. Oel an. Voget erhielt aus geschälten einjährigen trockenen Wurzeln nahe $1^1/_2$ Proc., Zeller fast 2 Proc., während mehrjährige Wurzeln Letzterem etwa $1^1/_4$ Proc. Oel gaben; aus der Wurzelrinde ward bei verschiedenen Destillationen 0,5 bis 0,8 Proc. Oel erhalten (Zeller).

Das Oel ist blassgelb, mit der Zeit gelb- bis braunroth und an der Luft dickflüssig werdend, es riecht aromatisch wie die Wurzel, und schmeckt brennend gewürzhaft; das specif. Gewicht von frischem Oel ist, nach Martius, 0,962, andere Angaben schwanken zwischen 0,89 bis 0,99. Es röthet nicht Lackmus, löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss in starkem Alkohol. Jod verwandelt es unter schwacher Einwirkung in eine zähe extractartige Masse. Schwefelsäure löst das Oel mit rothbrauner Farbe, Salpetersäure verwandelt es in ein rothbraunes Harz. Chromsäure verdickt das Oel und färbt es dunkelröthlichbraun. Es löst sich leicht in alkoholischer Kalilösung.

Das Calmusöl ist ein Gemenge von wenigstens zwei Oelen, die man bis jetzt nicht hat trennen können. Durch wiederholte fractionirte Destillation mit Wasser wird ein flüchtigeres Oel abgeschieden, welches nur noch etwa 1,5 Proc. Sauerstoff enthält, im reinsten Zustande wahrscheinlich ein sauerstofffreies Camphen, $C_{20}H_{16}$, ist. Der zuletzt überdestillirte Theil des Calmusöls roch wie das rohe Oel, kochte bei 195° C., und enthielt 80,8 Kohlenstoff auf 10,8 Wasserstoff. In der

Retorte blieb ein bedeutender Antheil des Oels zurück, das auch wie rohes Calmusöl roch, hellbraun war und 0,979 specif. Gewicht hatte, 79,5 Kohlenstoff und 10,2 Wasserstoff enthielt; das Oel siedet bei 260° C., zersetzt sich aber bei dieser hohen Temperatur und lässt ein weiches zähes Harz zurück (Schnedermann [1]). *Fe.*

Calmuswurzel. Die Wurzel von *Acorus calamus* (s. d. Art. Bd. I, S. 158).

Calomel, (von καλός, schön, und μέλας schwarz, wegen der schwarzen Farbe, die der Körper durch Alkalien annimmt. Oder soll die letzte Sylbe von μέλι, Honig, abgeleitet und dadurch Bezug genommen werden auf den Ausdruck „versüsster Quecksilbersublimat", „*Mercurius dulcis*" (?)), Quecksilberchlorür, salpetersaures Quecksilberoxydul, versüsster Quecksilbersublimat, Einfach-Chlorquecksilber. *Chloretum hydrargyri, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis* s. *kalomelanicus* s. *loticus*, *Draco mitigatas*, *Aquila alba* s. *mitigata* s. *coelestis* s. *Mercurii*, *Manna metallorum* s. *coelestis* s. *Mercurii*, *Panacea mercurialis*, *Protochlorure de Mercure.* Formel: $Hg_2\,Cl$.

Der Calomel ist ein seit älteren Zeiten berühmtes und bewährtes Arzneimittel, welches sich auf verschiedene Weise bildet. Durch directe Vereinigung von Chlor und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein graues Gemenge von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber; bis zum Kochen erhitztes Quecksilber entzündet sich im Chlorgase und giebt Chlorür und Chlorid. Schüttelt man Quecksilber mit einer Lösung von Eisenchlorid, so reducirt es dieses zu Chlorür, indem es sich selbst in Chlorür verwandelt. Zum Arzneigebrauch wird jedoch der Calomel auf andere Weise bereitet. Man stellt ihn auf trockenem oder nassem Wege dar. Jene Methode ist die ältere und wird auch jetzt noch am meisten angewendet. Das Verfahren ist folgendes: 4 Thle. Quecksilberchlorid oder sogenannter Sublimat werden, um schädliches Stäuben zu verhüten, unter Zusatz von etwas Wasser oder Weingeist zerrieben und genau mit 3 Thln. metallischem Quecksilber gemischt, bis keine Kügelchen mehr wahrnehmbar sind. Das hellgraue Gemenge breitet man in dünner Schicht über den Boden eines emaillirten eisernen Topfes oder einer Porcellanschale aus, legt einen passenden Deckel auf und erhitzt im Sandbade, bis es weiss geworden ist ($Hg\,Cl + Hg = Hg_2\,Cl$). Hat man dadurch einen Rest von Feuchtigkeit und etwas überschüssiges Quecksilber entfernt, so wird zur Sublimation geschritten. Diese geschieht in kurzhalsigen gut ausgetrockneten Glaskolben, die zu einem Viertel ihres Raumes mit dem Gemenge gefüllt und mit Kreidestöpseln lose verstopft oder mit Schieferplatten bedeckt werden. Man stellt sie in eine Sandcapelle auf eine 1/2 Zoll hohe Sandschicht und überdeckt sie an der Wölbung so weit mit Sand, dass derselbe etwas über die Höhe des Inhalts hinausgeht. Die Feuerung geschieht allmälig, bis der Boden der Kolben rein ist. Um den Hals derselben vor der Hitze zu schützen, die das Anlegen des Sublimats verhindern und einen Verlust herbeiführen würde, stülpt man in der Mitte durchlöcherte gewölbte irdene Scherben über die Kolben und entfernt bei fortschreitender Sublimation den Sand allmälig von denselben. Das Sublimat setzt sich anfangs in lose zusammenhängenden Massen an, die leicht wieder zu-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 374.

rückfallen, wenn der Apparat angerührt wird. Die Bildung compacter Krusten erreicht man dadurch, dass die Hitze nach vollendeter Sublimation noch eine Weile unterhalten wird. Um den Calomel herausnehmen zu können, sprengt man die noch heissen Kolben durch Umschlagen nasser Tücher, erhält aber dann leicht viele Glassplitter. Lässt man sie einige Tage stehen, so lösen sich die Krusten ziemlich gut von selbst ab, man sprengt alsdann den unteren Theil mit Sprengkohle ab und nimmt das Sublimat in ganzen Stücken heraus.

Bei Darstellung grösserer Quantitäten bedient man sich statt der Glaskolben, die stets geopfert werden müssen, anderer Apparate, nämlich eines $2^1/_2$ Fuss langen und 1 Fuss weiten gusseisernen Cylinders, dessen eines Ende eine zum Einbringen der Masse dienende genau verschliessbare Oeffnung hat, während die andere sich verengt und in eine 4 Fuss hohe und breite, 6 Fuss lange Kammer aus Backsteinen mündet, in welcher die Calomeldämpfe sich verdichten. Da das Eisen etwas von dem Calomel zersetzt, so wird ein wenig überschüssiges Quecksilberchlorid zugesetzt. Statt der eisernen Cylinder kann man auch irdene und zur Verdichtung der Dämpfe grosse irdene Gefässe anwenden. Noch ein anderer Apparat besteht aus einem eisernen in einem Ofen eingemauerten Topfe, über welchen ein grosser mehr flacher als hoher inwendig mit Papier ausgeklebter Cylinder von Eisenblech befestigt ist, der sich mit einem Deckel verschliessen lässt und zur Aufnahme der Dämpfe dient.

Ferner erhält man Calomel auf trockenem Wege durch Sublimation eines innigen Gemenges von gleichen Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Chlornatrium, wobei sich schwefelsaures Natron und Quecksilberchlorür bildet. Das Oxydulsalz wird durch sorgfältiges Zusammenreiben von 8 Thln. Quecksilber mit 18 Thln. trockenem schwefelsaurem Quecksilberoxyd unter Zusatz von 6 Thln. Wasser gewonnen[1]). $HgO . SO_3 + Hg = Hg_2O . SO_3$.

Werden 20 Thle. Quecksilber, 8 Thle. Kochsalz, 6 Thle. Braunstein genau gemischt und wird das Gemenge mit 11 Thln. Schwefelsäurehydrat hinreichend erhitzt, so bekommt man auch Calomel, aber er ist theilweise mit Quecksilber oder mit Sublimat verunreinigt[2]). Vortheilhafter scheint eine von Schafhäutl[3]) angegebene Methode zu sein. Danach mischt man 20 Thle. basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, durch Rösten von Schwefelkies erhalten (worin 3,456 Schwefelsäure), mit 5,102 Kochsalz und 17,45 Thln. Quecksilber, welches sich auffallend leicht tödten lässt, und erhält daraus durch Sublimatien 19,03 reinen Calomel. Bei fernerem Erhitzen sublimirt noch ein Wenig, das aber mit Eisenchlorid verunreinigt ist.

Die Alten glaubten, das Quecksilberchlorür werde durch wiederholte Sublimation gleichsam veredelt, sie nannten es dann vorzugsweise *Panacea mercurialis* oder Calomel im engern Sinne. Indess weiss man jetzt, dass eine wiederholte Sublimation theilweise Zersetzung des Chlorürs in Chlorid und Metall zur Folge hat, und unterlässt sie deshalb.

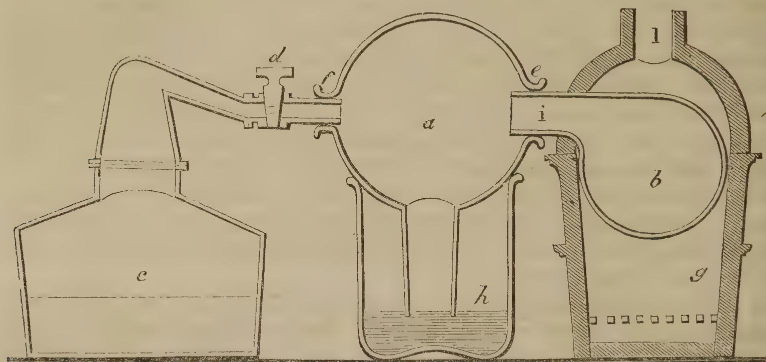
Da die arzneiliche Wirksamkeit des Calomels zum Theil von dem Grade seiner Vertheilung abhängt, so mus man Sorge tragen, dass es in ein möglichst feines Pulver verwandelt werde. Zu dem Ende wickelt

---

[1]) Planche, Annal. de chim. T. LXIV, p. 168. — [2]) Geiger, Berl. Jahrb. 1819, S. 355. — [3]) Annal. d. Pharm. Bd. XLIII, S. 25.

man die dicken Krusten desselben lose in Papier und zerschlägt sie darin in gröbere Stücke, die nachher mit Wasser in einem passenden Porcellanmörser oder auf einem Reibstein mit Läufer zu einem feinen Brei zerrieben werden, von dem man das Feinste durch Schlämmen mit Wasser absondert. Um dieser ziemlich langweiligen Arbeit überhoben zu sein, die ohnehin nicht immer ein gleichförmiges Product liefert, hat man verschiedene Vorkehrungen getroffen. Henry und Jewel[1]) leiten die Calomeldämpfe in ein Gefäss, worin etwas Wasser enthalten ist und in welches von der entgegengesetzten Seite Wasserdämpfe eintreten. Jene werden dadurch verdichtet und im feinstvertheilten Zustande niedergeschlagen. Die Fig. 19 zeigt den Apparat.

Fig. 19.



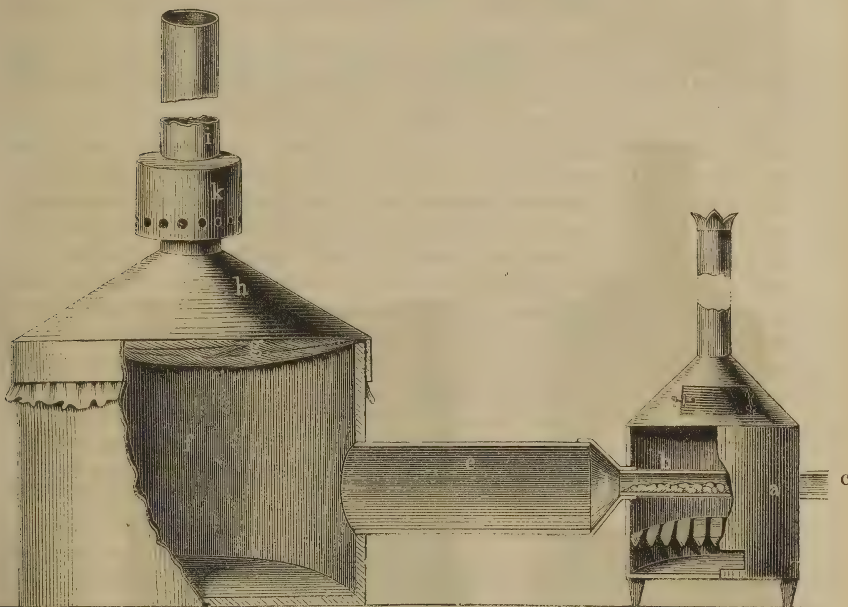
Ein Kolben *a*, aus Steinzeug von ungefähr 6 Liter Inhalt, mit einem weiten ziemlich langen geraden Halse und zwei eben so weiten aber ganz kurzen Tubulaturen zur Seite, bildet den wesentlichsten Theil des Apparats. Bei der Operation selbst befindet sich dieser Kolben in einer umgekehrten Lage, mit dem Bauche auf dem Rande eines grossen gleichweiten cylindrischen Glas- oder Steinzeuggefässes ruhend, den Hals dagegen nach abwärts in das Gefäss *h* selbst eingesenkt, worin sich soviel Wasser befindet, um die handhoch über dem Boden befindliche Mündung gerade zu sperren. Die beiden Tubulaturen stehen über den Rand des Untersatzgefässes zu beiden Seiten hervor, der eine, um den Hals der Retorte *b*, der andere um das Dampfrohr der Blase *c* aufzunehmen. Die Retorte *b* dient zur Entwickelung der Calomeldämpfe; um zu verhindern, dass dieselben sich in dem obern Theile derselben verdichten, darf der Hals nur eben so lang sein, dass derselbe gerade noch in *a* hineinreicht, die Retorte selbst muss frei im Ofen liegen. Man wählt deshalb stets einen Ofen mit Kuppel *l*, welche man dergestalt aufstülpt, dass das Feuer von allen Seiten die Retortenwände frei treffen kann. Bei dem Tubulus *e*, welcher sehr heiss wird, lutirt man am besten mit Thon oder Lehm, bei *f* genügt Leinsamenmehl mit Wasser. Als Dampf erzeugendes Gefäss *c* ist jede gewöhnliche Blase brauchbar, nur muss in dem Dampfrohr zum Reguliren des Dampfes ein Hahn *d* angebracht sein. Die Heizung der Calomelretorte geschieht anfangs durch die Heizthür *g* langsam und vorsichtig, so lange bis Ofen

[1]) Journ. de pharm. T. VIII, p. 545.

und Retorte gleichmässig bis zu einem gewissen Grade erhitzt sind, dann legt man auch von oben durch die Oeffnung des Doms Kohlen ein und regulirt die Temperatur so, dass die Calomeldämpfe in einem möglichst langsamen Strome durch *i* in *a* treten. Gleich beim Erscheinen derselben lässt man durch Oeffnen des Dampfhahns einen lebhaften Dampfstrom zutreten; der Calomel verdichtet sich und erscheint als weisser Niederschlag in *h*. Das Gelingen der Operation wird lediglich durch richtige Leitung des Feuers, so wie durch das richtige Verhältniss der gleichzeitig eintretenden Calomel- und Wasserdämpfe bedingt. Letztere müssen stets bedeutend überwiegen.

Mohr hat an der Henry'schen Methode Mehreres auszusetzen: sie erfordere Gefässe, die nicht überall zu haben seien, ferner eine sehr sorgfältige Behandlung und endlich könne das Product durch die fortdauernde Einwirkung des heissen Dampfes eine theilweise Zersetzung erleiden. Demnach hat er seinerseits zur Verdichtung der Calomeldämpfe in Pulverform die Abkühlung mit kalter Luft vorgeschlagen und dazu zwei verschiedene Apparate construirt. Fig. 20 zeigt den ersten.

Fig. 20.



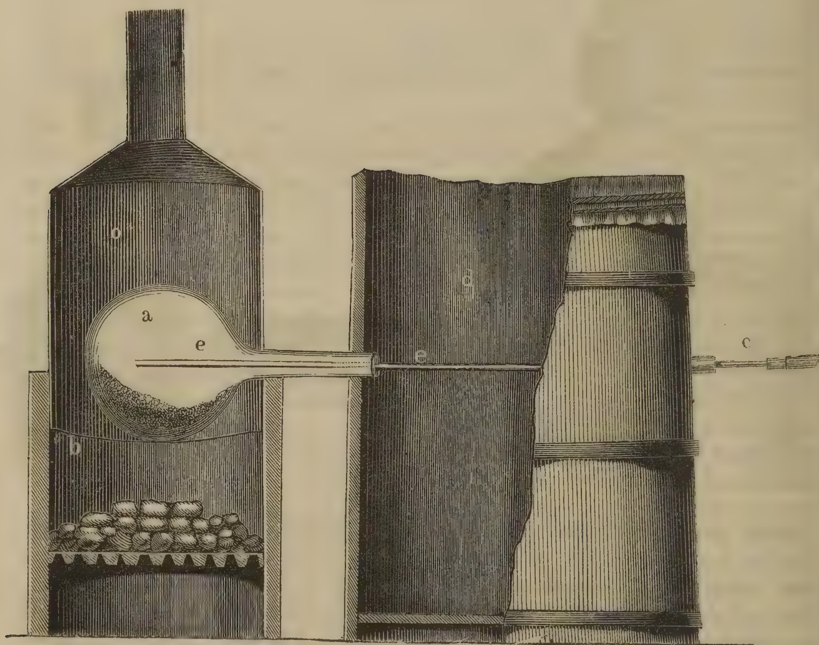
Queer durch einen kleinen Ofen *a* aus Sturzblech liegt die thönerne Röhre *b* von etwa $2^3/_4$ Zoll innerem Durchmesser und 10 Zoll Länge. Am freien Ende *c* ist dieselbe mit einem thönernen Pfropf geschlossen, der mit Lehm eingefügt wird. Der Pfropf hat in der Mitte ein Loch, in welches eine kupferne oder eiserne Röhre passt, die mit einem doppelten Blasebalge in Verbindung steht. An das andere Ende des Rohrs ist mittelst Lehms ein Trichter *d* aus Schwarzblech angesetzt, in welchen eine weite thönerne Röhre *e* passt, welche zur Abkühlung der zu heissen Dämpfe dient, ehe sie in den hölzernen Kasten *f* tritt. Letzterer ist im Innern mit Glanzpapier ausgeklebt und mit dichter Leinwand *g*

überspannt. Bedient man sich des Blasebalges, so ist der Apparat hiermit fertig.

Man erhitzt die thönerne Röhre *b*, nachdem das Calomelgemisch hineingebracht ist, setzt den Pfropf mit dem Blasbalge an und bewegt letztern. Der entstehende Luftstrom führt die Dämpfe durch die weite Röhre in den hölzernen Kasten, wo sie sich verdichten und in Gestalt eines feinsten Pulvers zu Boden sinken. Was davon in der Luft suspendirt bleibt, wird von der Leinwand zurückgehalten, während jene durch dieselbe entweicht. Die Verdichtung ist natürlich um so sicherer, je grösser der Kasten. Man kann den Blasebalg auch entbehren, dann muss aber der Kühlkasten noch eine besondere Einrichtung haben, um Luftzug zu bewirken. Er ist oben mit einem dachförmigen Deckel *h* von Blech über dem Tuche geschlossen, nur auf dem Gipfel des Dachs ist ein rundes Loch, in welches ein Rohr *i* von Schwarzblech passt. Letzteres umgiebt man in Gestalt einer Gallerie mit einem kleinen Ofen *k*, in dem seitliche Zuglöcher angebracht sind. Wird in diesem ein Kohlenfeuer angezündet, so entsteht ein aufsteigender Luftstrom, der sich durch den ganzen Apparat fortsetzt und die Calomeldämpfe mit sich reisst. Mohr sagt übrigens selbst, dass der Blasebalg vorzuziehen sei.

Fig. 21 zeigt den andern Apparat. Die Calomelmischung liegt in einem Glaskolben *a*, der horizontal in einem Windofen *b* auf Draht-

Fig. 21.



gewebe oder einem Triangel ruht. Er ist mit einem seitlich ausgeschnittenen und oben in ein Rohr auslaufenden Dome *o* überdeckt. Der Hals des Kolbens passt in ein Loch in der Wand des nebenstehenden, oben mit einem dichten Tuche überspannten, inwendig mit Glanzpapier ausgeklebten hölzernen Fasses *d*. In dies Fass geht von der entgegen-

gesetzten Seite durch ein Loch die gläserne Röhre *e*, welche bis in die Wölbung des Kolbens reicht und mit einem Blasebalge verbunden wird. Ist der Kolben hinreichend erhitzt, so setzt man den Blasebalg in Thätigkeit, der dadurch bewirkte Luftstrom treibt die Dämpfe in das Fass, wo sie sich in dichten Wolken niederschlagen. Eine etwaige Verstopfung des Kolbenhalses lässt sich durch das Glasrohr verhindern, dessen Einfügung in die Wand des Kühlfasses eine gewisse Beweglichkeit gestattet.

Der auf die eine oder andere Weise präparirte Calomel muss vor dem Trocknen mit Wasser sorgfältig ausgewaschen werden, um einen möglichen Gehalt an Quecksilberchlorid zu entfernen.

Da auf nassem Wege sich höchst fein vertheiltes Quecksilberchlorür erhalten lässt, so hat man verschiedene Methoden versucht, Calomel auf nassem Wege darzustellen. Man bringt 9 Thle. Quecksilber mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht zusammen und befördert die Auflösung durch sehr gelindes Erwärmen. Hat die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eine gelbliche Farbe angenommen, so mischt man sie mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von 8 Thln. Kochsalz in 32 Thln. Wasser. Die Basen tauschen sich aus, es entsteht salpetersaures Natron, das in Lösung bleibt, und Quecksilberchlorür als Niederschlag. Diesen digerirt man noch einige Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit, filtrirt dann, wäscht aus und trocknet in gelinder Wärme. Nach Dumas enthält er etwas Kochsalz, das sich nicht auswaschen lässt, aber Mialhe[1]) fand nur Spuren davon. Eine andere Verunreinigung aber, für die medicinische Anwendung des Präparats von Bedeutung, ist die mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches durch Flächenanziehung mit niedergerissen wird. Um dies zu vermeiden, empfehlen Geiger und Trautwein[2]) vor dem Vermischen der salpetersauren Quecksilberoxydullösung etwas Salpetersäure, Chenevix dem Kochsalz etwas Salpetersäure zuzusetzen. In diesem Falle darf jedoch weniger erwärmt werden, weil sich sonst ein Theil des Niederschlags wieder löst. Martius[3]) fällt mit Salmiak und gewinnt aus dem Filtrate, welches das etwa vorhandene Oxydsalz der Quecksilberlösung enthält, durch kohlensaures Natron noch sogenanntes weisses Präcipitat. Durch lange fortgesetstes Waschen mit kaltem Wasser lässt sich der Salmiak völlig entfernen. Guibourt[4]) endlich präcipitirt die concentrirte Quecksilberlösung gradezu mit Salzsäure in der Kälte. Man erhält durch Fällung jedoch nie einen ganz von Oxydulsalz freien Niederschlag.

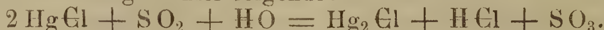
Nach Vogel dem Aelteren wird Quecksilberchlorid durch schweflige Säure in der Wärme als Chlorür gefällt. Wöhler[5]) gründet darauf eine Bereitungsweise des Calomels. Zu dem Zweck leitet man in eine bei 50° C. gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid schwefligsaures Gas, welches aus Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kohlenstückchen entwickelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch etwas unzersetztes Chlorid, und giebt daher zum Sieden erhitzt mit dem Gase nochmals einen Niederschlag. Nach Sartorius[6]) ist die Fällung so-

---

[1]) Journ. d. Pharm. Bd. XXII, S. 586. — [2]) Repert. f. Pharm. T. XI, p. 72; T. XII, p. 155. — [3]) Annal. d. Pharm. Bd. IX, S. 197. — [4]) Journ. de pharm. T. XV, p. 315. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 124 ff. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 325.

gleich fast vollständig, wenn man die Chloridlösung nur verdünnt genug nimmt 1 Thl. auf 80 Thle. Wasser, und die mit schwefliger Säure gesättigte Flüssigkeit längere Zeit auf 70° bis 80° C. erhitzt. Die Rechnung fordert 86,9 Proc., 84,6 wurden erhalten.

Die Zersetzung ist hier folgende:



$$2\,HgCl + SO_2 + HO = Hg_2Cl + HCl + SO_3.$$

Der auf nassem Wege bereitete Calomel ist so fein zertheilt, dass er nicht weiter präparirt zu werden braucht. Der aus salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällte stellt sich unter dem Mikroskope als zartes Pulver dar, bestehend aus sehr kleinen sphäroidischen oder abgeplatteten Partikeln. Der mit schwefliger Säure bereitete ist, nach Ehrmann[1]), ein zartes, fein krystallinisches Pulver; der durch Luftkühlung oder Wasserdämpfe (*Calomel à la vapeur*) verdichtete stellt sich, nach Dépaire[2]), unter dem Mikroskope als aus kleinen undurchsichtigen regelmässig eckigen Partikeln, oder aus durchsichtigen prismatischen Nadeln von ungleicher Grösse bestehend dar. Welchen Einfluss diese verschiedenen Zustände auf die Wirksamkeit des Calomels haben, ist noch nicht recht ermittelt.

Das durch Fällung erhaltene Chlorür hat aber seiner grossen Vertheilung wegen eine grössere Wirksamkeit, als das durch Zerreiben von sublimirtem Calomel erhaltene Pulver.

Das Quecksilberchlorür kommt auch natürlich vor. Dieses sowohl wie der durch Sublimation gewonnene Calomel gehören in das viergliedrige Krystallsystem, jedoch sind bei dem letztern die quadratischen Säulen meistens zu fasrigen Massen vereint. Das specif. Gewicht des Calomels ist nach Karsten = 6,9920, nach Boullay = 7,140. Er ist weicher als Kalkspath, von Farbe schmutzig weiss, in dünnen Splittern durchscheinend, geritzt wird er gelb. Ebenso färbt sich das Pulver beim Erhitzen vorübergehend gelb. Der auf nassem Wege bereitete, obgleich weisser als der sublimirte und nachher präparirte, hat doch immer einen Stich ins Gelbe. Er hat weder Geruch noch Geschmack. Im Lichte färbt er sich dunkler, wahrscheinlich durch Verlust von Chlor und Ausscheidung von Quecksilber. Man bewahrt ihn daher im Dunkeln oder in schwarzen Gläsern auf. Nach Faraday ist er bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, nach Geiger aber doch in geringem Maasse, da die Wände der Gläser, worin er aufbewahrt wird, sich allmälig trüben. In der Glühhitze verwandelt er sich in Dampf, ohne vorher zu schmelzen. Das Quecksilberchlorür wird von schwefliger Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur gefärbt und zersetzt; von Zinnoxydulsalz wird es in der Hitze rasch zu Metall reducirt. Beim Kochen von Calomel mit blankem Kupfer und Wasser bildet sich bald eine grüne Lösung, das Kupfer überzieht sich mit einer schwarzen Schicht, aus welcher Salzsäure Kupferoxyd auflöst mit Hinterlassung von Quecksilberkügelchen. In Phosphordampf erhitzt, bildet er Phosphorquecksilber und Phosphorchlorür; mit wenig Schwefel erhitzt, giebt er Zinnober und Quecksilberchlorid, mit grösserer Menge Zinnober und Halbchlorschwefel. Ein Gemenge von Calomel und Mineralkermes oder Goldschwefel verändert schon bei gewöhnlicher Temperatur im trockenen Zustande nach und nach die Farbe, indem sich Schwe-

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Pharm. Bd. VIII, S. 362. — [2]) Journ. de pharm. d'Anvers. T. X, p. 81.

felquecksilber und Chlorantimon bilden; durch Feuchtigkeit und Erhitzen wird die Zersetzung sehr beschleunigt und vervollständigt. Durch kochendes Wasser oder Wasserdämpfe wird der Calomel zu einem kleinen Theile in Metall und Chlorid zersetzt. Dasselbe findet auch, wie schon erwähnt, obschon in geringem Maasse bei wiederholter Sublimation statt. Uebrigens lässt sich die Zersetzung durch repetirtes Kochen mit grossen Mengen Wasser ziemlich weit treiben. Die Zersetzung scheint durch Luftzutritt befördert zu werden, und in diesem Falle auch insofern ein anderes Product zu liefern, als eine Auflösung von Quecksilberoxychlorid entsteht. Mit trockenen fixen Alkalien liefert der Calomel beim Erhitzen metallisches Quecksilber, Sauerstoff und Chlormetall; mit Auflösungen derselben verwandelt er sich in schwarzes Quecksilberoxydul, während Chloralkalimetall gelöst bleibt. Unter wässerigem Ammoniak schwärzt er sich gleichfalls, nicht aber durch Bildung von Oxydul, sondern eines Körpers, der, nach Kane, durch die Formel $Hg_2 H_2 N . Hg_2 Cl$ oder $(Hg_2)_2 H_2 N . Cl$ ausgedrückt wird, also eine dem weissen Präcipitat entsprechende Verbindung. In der überstehenden Flüssigkeit findet sich etwas Quecksilber. Kohlensaures Ammoniak färbt den Calomel alsbald grau und löst ihn, nach Wittstein, in kurzer Zeit bis auf einen geringen Rückstand von metallischem Quecksilber ganz auf. Kohlensaure Magnesia ist bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei Gegenwart von Wasser auf den Calomel ohne Wirkung, beim Kochen aber entweicht Kohlensäure, metallisches Quecksilber wird abgeschieden, und in der Flüssigkeit findet sich Magnesia und Quecksilber. Calomel mit Salmiak der Sublimation unterworfen, liefert metallisches Quecksilber und eine Verbindung von Salmiak mit Quecksilberchlorid. Die gleiche Einwirkung findet statt beim Kochen einer Salmiaklösung mit Calomel, in geringerem Maasse schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wie zu erwarten, steht die Grösse der Zersetzung im Verhältniss zu der Concentration der Salmiaklösung, aber auch der Luftzutritt scheint sie zu befördern. Aehnlich dem Salmiak, nur schwächer, wirken Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium. Nach Mialhe scheint sich der Calomel, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, unzersetzt in den Chlormetallen zu lösen, da Aether aus der Flüssigkeit kein Quecksilberchlorid aufnimmt. Chlorbarium und Chlorcalcium wirken äusserst schwach und langsam, schwefelsaures Kali, Salpeter und Weinstein gar nicht, dagegen löst sich der Calomel, nach Wittstein, grösstentheils in schwefelsaurem Ammoniak, weniger in salpetersaurem und bernsteinsaurem. Durch Zusammenreiben von Jodkalium mit Calomel erhält man ein grünes Gemisch, welches beim Erhitzen gelb dann roth wird, zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmilzt und endlich metallisches Quecksilber nebst rothem Quecksilberjodid entwickelt, während Chlorkalium mit dem Ueberschuss von Jodkalium zurückbleibt. Jodkalium in wässeriger Lösung erzeugt zunächst grünes Quecksilberjodür, das sich aber im Lichte und beim Erhitzen in Metall und Jodid umsetzt. Aehnlich wirken andere lösliche Jodmetalle, wie Jodnatrium, Jodeisen, Jodzink u.s.w. In heisser Salpetersäure löst sich der Calomel mit Stickstoffoxydentwickelung und Bildung von Chlorid und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Concentrirte Schwefelsäure zeigt sich in der Kälte wirkungslos, in der Hitze aber löst sich der Calomel auf, es wird schweflige Säure entwickelt, Quecksilberchlorid sublimirt und ein Gemenge von Chlorid und

schwefelsaurem Quecksilberoxyd bleibt zurück. Kochende Salzsäure zerlegt den Calomel rasch in Chlorid und Metall, im verdünnten Zustande aber und bei Luftzutritt soll sie ihn, nach Guibourt, ohne Zersetzung vollständig auflösen. Mit wässeriger Blausäure, Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser zersetzt sich der Calomel theilweise, es scheidet sich Metall ab und die überstehende Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber und Salzsäure. Nach Soubeiran ist der ungelöst gebliebene Theil nicht metallisches Quecksilber, sondern ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen Calomeldampf und ein wenig Gas entwickelt, während ein kohliger Rückstand bleibt. Ausserdem enthält die überstehende Flüssigkeit immer Salmiak, auch wenn die angewandte Blausäure ganz frei von Ammoniak war.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass der Calomel mannigfaltigen Zersetzungen unterliegt, durch welche zum Theil giftige Verbindungen, wie Quecksilberchlorid und Cyanid, gebildet werden; dies ist für den Arzt wichtig, damit er bei den Verordnungen nicht solche Substanzen mit Calomel zusammenbringe, die dergleichen Zersetzungen veranlassen können.

Der Calomel muss nicht grau, sondern weiss sein, mit einem Strich ins Gelbe. Graue Farbe zeigt eine Beimischung von metallischem Quecksilber an, welches sich auch durch das Mikroskop erkennen lässt. Er muss sich ohne Rückstand verflüchtigen, andernfalls ist er mit feuerbeständigen Körpern, Gyps, Knochenmehl oder dergleichen verfälscht. Besonders hat man darauf zu achten, dass er vollkommen ausgewaschen ist und kein Chlorid enthält. Zur Prüfung hierauf kocht man ihn in feingeriebenem Zustande kurze Zeit mit Wasser, filtrirt und setzt Schwefelwasserstoffwasser in hinreichender Menge hinzu. Tritt eine braune oder schwarze Färbung, vielleicht gar ein Niederschlag ein, so war das Präparat nicht rein. Ein Gehalt von salpetersaurem Oxydul verräth sich beim Erhitzen in einer Glasröhre durch die Entwickelung rother Dämpfe und bei der Probe mit Indigo oder Eisenoxydulsalz.

Wp.

Calophyllumharz, Maynasharz. Dieses Harz kommt aus Südamerika, besonders aus der Provinz Maynas; es stammt nach Goudot von *Calophyllum Calobä*, nach Humboldt und Bonpland von *C. longifolium*. Die Substanz hat das Ansehen gewöhnlichen Harzes; aus einer Lösung in kochendem Alkohol krystallisirt es in kleinen durchsichtigen farblosen Prismen von der Zusammensetzung $C_{14}H_9O_4$. Die Krystalle von 1,12 specif. Gewicht lösen sich in Alkohol, in Aether und in flüchtigen und fetten Oelen, schmelzen bei 105° C., die durchsichtige Masse erstarrt dann erst bei 90° C.

Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt; in Schwefelsäure löst es sich mit rothbrauner Farbe, wird aber durch Wasser unverändert gefällt; durch Salpetersäure wird das Harz zersetzt; mit Salpetersäure von 1,32 erhitzt, soll sich Buttersäure und Oxalsäure neben einer anderen krystallisirbaren die Kalksalze nicht fällenden Säure bilden. Mit Chromsäure soll das Harz Kohlensäure und Ameisensäure bilden.

Das Calophyllumharz verbindet sich mit den Basen, löst sich in Kali, Natron und Ammoniak; constante Verbindungen konnten bis jetzt nicht erhalten werden (Lewy[1]). *Fe.*

---

[1]) Compt. rend. T. XVIII, p. 242; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 94.

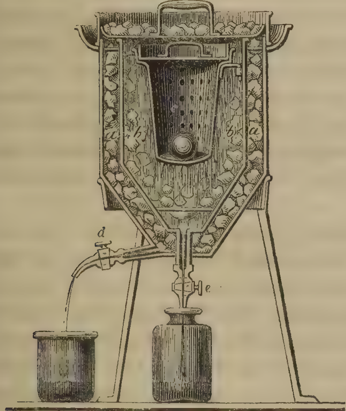
Calorimeter (nach dem lateinisch-griechischen Namen Wärmemesser), ein Instrument, welches, obschon sein Name dasselbe bedeutet wie Thermometer, sich doch durch seine Einrichtung und seinen Zweck wesentlich von diesem unterscheidet; es ist bestimmt, die Quantität der Wärme zu messen, während das Thermometer unmittelbar nur die Messung der Intensität der Wärme, d. h. der Temperatur, zum Zweck hat.

Es giebt zweierlei Instrumente dieses Namens. Bei dem einen benutzt man als Mittel zur Wärmemessung die latente Wärme, bei dem andern die specifische. Ein drittes Instrument, bei dem man von der Wärmeausstrahlung Gebrauch macht, wird in der Regel nicht zu den Calorimetern gezählt, obwohl es ganz die Zwecke derselben erfüllt.

Zu der ersten Art gehört das Calorimeter von Laplace und Lavoisier, das älteste von allen[1]). Man nennt es auch wohl Eiscalorimeter. Das Princip desselben liegt in der Benutzung derjenigen Wärme, welche ein starrer Körper, der sich auf seinem Schmelzpunkte befindet, verschluckt, um ohne Aenderung der Temperatur in den flüssigen Zustand überzugehen. Dazu könnte mehr als ein starrer Körper gebraucht werden; das Eis ist jedoch am geeignetsten dazu. Der unmittelbare Zweck des Instruments besteht darin, die Wärmemenge, welche ein Körper von höherer Temperatur bis zu seiner Erkaltung auf 0° C. verliert, oder auch die, welche bei chemischen Verbindungen namentlich Verbrennungsprocessen, entbunden wird, zu messen durch die Eismengen von 0° C., welche dadurch zu Wasser von 0° C. geschmolzen werden.

Zum ersten Behuf hat das Instrument folgende Einrichtung (Fig. 22).

Fig. 22.



Drei Gefässe von Blech *a*, *b*, *c* umschliessen einander, die beiden äusseren sind unten mit Hähnen *d* und *e* versehen und oben durch einen gemeinschaftlichen Deckel verschlossen; das innerste *c* aber, das keinen Hahn besitzt, hat einen Deckel für sich. Die beiden Zwischenräume der drei Gefässe und der obere schüsselförmige Deckel werden mit zerstossenem Eise gefüllt, und in das Gefäss *c* wird der auf seine Wärmemenge zu untersuchende Körper gebracht, der demnach allseitig von Eis umgeben ist. Die äussere Eishülle dient nur zur Abhaltung der Temperatur der Umgebung, und was diese von ihr schmilzt, wird durch den Hahn *d* abgelassen. Die innere Eishülle dagegen ist bestimmt zur Auffangung der von dem Körper in *c* ausgehenden Wärmemenge, und liefert durch die Eismengen, welche geschmolzen werden und als Wasser von 0° C. durch den Hahn *e* in die darunter gestellte Flasche abfliessen, ein genaues Maass derselben.

---

[1]) Mémoir. de l'Academie de Paris 1780, p. 355 oder Crell's Chem. Annal. 1787, Bd. I, S. 263, 344, 546 u. Bd. II. S. 62.

Soll das Instrument seinen Zweck erfüllen, so müssen nothwendig drei Bedingungen erfüllt werden. Es muss 1) das Gewicht des zu untersuchenden Körpers und die Temperatur desselben bei Einbringung in das Gefäss *c* genau bekannt sein; 2) das Eis keine niedrigere Temperatur als 0° C. besitzen, und 3) alles aus der Schmelzung des innern Eises entstandene Wasser genau aufgefangen werden, nichts am Eise haften bleiben.

Die erste Bedingung wird durch sorgfältige Wägung des Körpers und durch Erwärmung desselben in einem dazu geeigneten Bade erfüllt. Der zweiten wird schon genügt, wenn die äussere Eishülle einige Zeit in langsamer Schmelzung begriffen ist. Die dritte ist die schwierigste; annähernd wird sie erfüllt, indem man zuvor eiskaltes Wasser auf das Eis giesst und unten abfliessen lässt, was abfliessen will. Es bleibt dann ungefähr so viel Wasser am Eise haften, als bei der Schmelzung haften geblieben sein würde, und das beim Versuch abfliessende Wasser ist nahezu das aus der Schmelzung entstandene. Natürlich kann dies nur richtig sein, wenn die Eismasse durch die Schmelzung nicht merklich verringert wird, allein selbst wenn dies nicht der Fall ist, bleibt hierin eine Quelle von Fehlern und Unsicherheiten, die sich nicht ganz entfernen lässt, und welche bewirkt, dass das Instrument in der Wirklichkeit nicht ganz das leistet, was seine so einfache Idee zu versprechen scheint. Deshalb und auch wegen der bedeutenden Dimensionen, in welchen das Instrument ausgeführt werden muss, hat man in neuerer Zeit wenig Gebrauch von ihm gemacht.

Davon abgesehen ist die Eismenge von 0° C., welche zu Wasser von 0° C. geschmolzen wird, das Maass der Wärmemenge, welche der in *c* befindliche Körper verliert, um von einer höhern Temperatur bis 0° C. zu erkalten. Stellt man den Versuch mit gleichen und bis zu gleicher Temperatur erwärmten Massen verschiedenartiger Körper an, so findet man, dass sie im Allgemeinen verschiedene Eismengen schmelzen. Bringt man z. B. nach einander ein Pfund Kupfer und ein Pfund Zinn, beide auf 79° C. erwärmt, in den Apparat, so findet sich, dass das erstere 0,095 und das letztere 0,056 Pfund Eis schmilzt. Die zur Schmelzung dieser Eismassen erforderlichen Wärmemengen sind nun identisch mit denen, welche in einem Pfunde von jedem Metall bei 79° C. mehr als bei 0° C. enthalten sind.

Dieselbe Methode ist auch auf flüssige Körper anwendbar. Sie erleidet nicht einmal eine Abänderung, wenn die Flüssigkeit von der Art ist, wie Wasser, Alkohol etc., dass man sie ohne Nachtheil in das innere Blechgefäss schütten darf (wenn dieses nicht durchlöchert oder durch einen Drahtkorb ersetzt ist, was wohl der leichtern Wärmemittheilung wegen zu geschehen pflegt). Man kann auf diese Weise finden, dass ein Pfund Wasser von 79,035° C. gerade ein Pfund Eis schmilzt. Meistens sind aber die Flüssigkeiten von der Art, dass man sie nicht unmittelbar in den innern Behälter bringen darf, sie in Glasgefässen einschliessen muss und nur mit diesen dem Versuch unterwerfen kann. Dann findet man direct nur die Wärmemenge oder die specifische Wärme des Systems von beiden. Man braucht aber nur das Gefäss folgweise leer und gefüllt in den Apparat zu bringen, und in beiden Fällen die geschmolzenen Eismassen zu messen. Sind m', c', t', w' die bezeichneten Grössen für die Flüssigkeiten, m, c, t, w die analogen für das leere Glas und gilt t' auch für das gefüllte, so erhält man dann c' mittelst der beiden Gleichungen

$$m c t = w ; \quad m c t' + m' c' t' = w'.$$

Aehnlich ist der Gebrauch des Calorimeters, wenn man mit demselben die bei chemischen Verbindungen sich entwickelnden oder verschwindenden Wärmemengen bestimmen will. Handelt es sich z. B. darum, die bei der Vermischung von Schwefelsäure und Wasser frei werdende Wärmememenge zu messen, so muss man beide Flüssigkeiten zuvor auf 0° C. erkalten, und sie in ein Gefäss von solcher Einrichtung einschliessen, dass sie, anfangs getrennt, innerhalb des Calorimeters mit einander vermischt werden können. Die bei der Vermischung entbundene Wärmemenge schmilzt dann die entsprechende Menge Eis. Es muss jedoch die specifische Wärme des entstandenen Gemisches berücksichtigt werden, da das entstandene Gemisch in der Regel bei 0° C. eine andere Wärmemenge enthält als bei derselben Temperatur die Summe seiner Bestandtheile vor der Vermischung. Die Differenzen dieser Wärmemengen, aus den specifischen Wärmen des Gemisches und seiner Bestandtheile berechnet, muss, je nach ihrem Zeichen, der durch die Eisschmelzung gegebenen Wärmemenge addirt oder von ihr subtrahirt werden.

Um die bei Vermischung von Substanzen, z. B. bei Auflösung gewisser Salze im Wasser, entstehende Kälte oder verschwindende Wärme zu messen, hätte man analog zu verfahren. Man hätte die Substanzen, zuvor auf die Temperatur t erwärmt, in das Calorimeter zu bringen, daselbst zu vermischen und die geschmolzene Eismenge w zu bestimmen, dann das Gemisch herauszunehmen, abermals auf die Temperatur t erwärmt in dem Apparat erkalten zu lassen, und wiederum die Menge w' des geschmolzenen Eises zu messen. Der Unterschied beider Eismengen repräsentirt die bei der Vermischung verschwundene Wärmemenge, freilich ohne Rücksicht auf den Einfluss, den die specifische Wärme des entstandenen Gemisches dabei ausgeübt haben kann.

Soll endlich die bei der Verbrennung erzeugte Wärmemenge gemessen werden, so muss der innere Behälter, in welchen der zu verbrennende Körper gebracht wird, mit einem durch die Eishülle gelegten Rohre versehen sein, um diesem Körper die zur Verbrennung nöthigen Gase (Sauerstoff oder atmosphärischen Luft) zuzuführen und zwar abgekühlt auf Null; ebenso muss ein zweites Rohr die gasförmigen Producte der Verbrennung (wenn solche sich bilden) fortleiten. Diese Gattung von Versuchen ist indess mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft und schwerlich ist dabei eine grosse Genauigkeit zu erreichen. Indess haben Lavosier und Laplace sie doch auf Wasserstoff, Kohle, Phosphor, Baumöl und Wachs angewandt, und wenigstens annähernde Resultate erhalten.

Auch noch zu anderen Messungen, zur Bestimmung der specifischen Wärme, der latenten Wärme von Dämpfen, der beim Athmen entwickelten Wärmemenge u. s. w. ist das beschriebene Calorimeter anwendbar, doch nicht mit der Sicherheit und Bequemlichkeit wie das folgende.

Das zweite Calorimeter, 1812 von Rumford beschrieben, später in einzelnen Theilen verändert und angewandt [1]), beruht auf Benutzung der specifischen Wärme. Es misst nämlich die Wärmemengen durch die Temperaturerhöhungen, welche sie in einem bestimmten Gewichte

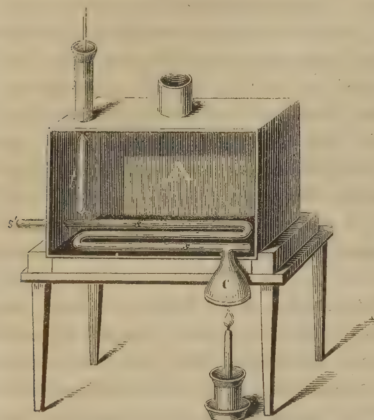
---

[1]) Gilb. Annal. Bd. XLVI, S. 1 u. Bd. XLV, S. 1.

von Wasser hervorbringen. Man nennt es daher auch Wassercalorimeter, wiewohl statt des Wassers auch andere Flüssigkeiten angewandt werden könnten.

Rumford verband mit seinem Instrumente vorzugsweise die Absicht, die bei Verbrennungsprocessen entwickelten Wärmemengen zu messen, und hatte ihm dem zufolge nachstehende Einrichtung gegeben (Fig. 23.). Ein Blechkasten, 8 Zoll lang, 4,5 Zoll breit und eben so hoch, steht mittelst eines Holzrahmens auf vier dünnen Füssen. In dem Kasten, zwei Linien über dem Boden, macht eine platte Kühlschlange in einer Horizontalebene drei halbe Umgänge und mündet einerseits nach unten in einem Trichter, andererseits nach oben in einer Röhre. Unter dem Trichter werden die Substanzen verbrannt, deren Wärmeerzeugung gemessen werden soll. Der Kasten ist mit Wasser gefüllt, das durch die mittlere Oeffnung im Deckel eingegossen wird. Um die Erwärmung desselben zu messen, ist durch eine zweite Oeffnung im Deckel ein Thermometer eingelassen, dessen cylindrischer Behälter fast die ganze Flüssigkeit oberhalb des Kühlrohrs einnimmt.

Fig. 23.



Wenn alle bei der Verbrennung erzeugte Wärme von dem Apparat aufgenommen würde, so wäre sie offenbar gleich

$$(mc + m' c' + m'' c'') t,$$

worin, die Grössen in der früheren Bedeutung (S. 686) genommen, das erste Product sich auf das Wasser, das zweite auf das Thermometer und das dritte auf die übrigen Theile des Calorimeters bezieht, t aber die gemeinschaftliche Temperatur aller drei Massen ist. Allein ausserdem entweicht ein Theil der Wärme durch die Wände des Instruments in die umgebende Luft, und ein anderer Theil tritt offenbar gar nicht ein, da die Verbrennung nicht innerhalb, sondern ausserhalb des Instrumentes geschieht. Den ersten Fehler vermeidet Rumford dadurch, dass er erstlich den Verbrennungsprocess nur so lange unterhält, dass das Wasser sich nicht um mehr als einen oder ein Paar Grade erwärmt, und dann giebt er diesem zu Anfange des Versuchs eine Temperatur, die um eben so viele Grade unterhalb der Temperatur der umgebenden Luft liegt, als die am Ende des Versuchs stattfindende über derselben liegt. Dadurch werden zwei gleiche Fehler im entgegengesetzten Sinne hervorgerufen, die also einander aufheben. Die Geringfügigkeit der Erwärmung des Wassers macht auch den Fehler unbedeutend, der bei grösserem Werthe derselben daraus entspringt, dass die specifische Wärme des Wassers mit der Temperatur veränderlich ist.

Der zweite Verlust ist bei Rumford nicht aufgehoben. Dulong hat ihn dadurch vermieden, dass er die Verbrennung innerhalb eines ähnlichen Apparates bewerkstelligt [1]).

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLV, S. 462.

Neuere Methoden die Wärme der Körper zu messen siehe unter Wärme. (*P.*) *Fe.*

Calorimotor, Deflagrator, nennt man einen zur Hervorbringung starker Wärmewirkungen bestimmten Volta'schen Apparat, besehend aus einem oder einigen wenigen Plattenpaaren von bedeutender Flächengrösse. Das erste unter diesem Namen beschriebene Instrument stammt von dem Amerikaner Hare[1]) her, später wurde ein noch grösseres der Art von Children[2]) construirt; beide bestanden aus einer gewissen Anzahl von Zink- und Kupferplatten (ersteres aus 20 Paaren von 19 Quadratzoll Grösse, letzteres aus 21 Zink- und 42 Kupferplatten, jede von 32 Quadratfuss Grösse), die einander sehr nahe standen, mit einer gut leitenden Flüssigkeit (ersteres mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure, 2 Thln. Kochsalz und 7 Thln. Wasser oder Wasser mit einer schwachen alkalischen Lösung; letzteres mit einem Gemisch von 50 Thln. Wasser, $^3/_4$ Thln. Salpetersäure, $^1/_4$ Thl. Schwefelsäure) geladen und so verbunden waren, dass sie ein einziges Plattenpaar darstellten. Später hat Offerhaus[3]) diese Instrumente dadurch sehr vereinfacht und auf ein kleines Volumen gebracht, dass er von jedem Metalle nur eine einzige Platte nimmt, und beide Platten spiralförmig in einander aufrollt, so jedoch, dass sie sich nirgends berühren, was durch zwischengelegte Holzstücke bewerkstelligt wird; bei seinem Instrument hielt jede Platte (die negative jedoch nur aus Messing bestehend) 15 Fuss in der Länge und 1,3 Fuss in der Breite. Zwei an beide Platten gelöthete Quecksilbernäpfchen gaben dann das Mittel zur Schliessung der Kette. Zur Ladung dieser Kette bedient man sich am besten des von Faraday[4]) empfohlenen Gemisches aus 200 Thln. Wasser, 4,5 Thln. Vitriolöl und 4 Thln. Salpetersäure. Eine stärkere Wirkung bekommt man, nach der vom Engländer Roberts gemachten Erfahrung[5]), wenn man das Kupfer in diesem Instrumente durch Eisen ersetzt und zugleich das Zink amalgamirt. Man hat aber dann die Salpetersäure aus der Flüssigkeit fortzulassen, und bloss ein Gemisch von 20 Thln. Wasser mit 1 Thl. Vitriol anzuwenden.

Eine ungleich kräftigere und zugleich constante Wirkung bekommt man von den Instrumenten, die nach dem Principe der Ketten mit zwei Flüssigkeiten construirt sind. Die stärkste Wirkung giebt die Grove'sche oder die Bunsen'sche Kette, d. h. diejenige, wo das Zink amalgamirt in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter und 9 Thle. Wasser) und das negative Element (Platin oder Kohle) in Salpetersäure von mindestens 1,35 specif Gew. steht, und beide Flüssigkeiten durch ein poröses Thongefäss getrennt sind. Eine Kette dieser Art von wenigen Quadratzoll Oberfläche leistet mehr als eine von Quadratfuss Grösse nach der ältern Einrichtung.

Dass übrigens ein Volta'scher Apparat von einem oder einigen wenigen Plattenpaaren eine stärkere Glühwirkung zeigt als eine Batterie von gleicher Gesammtfläche der Metalle, aber vielen Plattenpaaren, hat seinen Grund in dem aus dem Ohm'schen Fundamentalgesetz hervorgehenden Satze, dass bei Gleichheit der Gesammtfläche der Metalle,

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. V, p. 97. — [2]) Gilbert's Annal. Bd. LII, S. 358. — [3]) Gilbert's Annal. Bd. LXIX, S. 198. — [4]) Pogg. Annal. Bd XXXVI, S. 517. — [5]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 255.

der Strom das Maximum seiner Stärke besitzt, wenn der Widerstand des Schliessungsdrahtes dem Widerstande in der Batterie gleich ist. Da nun die Temperaturerhöhung zur Stromstärke, als andererseits der letztern Widerstand zur Zahl der Plattenpaare, in einem geraden Verhältniss steht (und zwar unter der genannten Bedingung in einem quadratischen Verhältniss), so muss diese Zahl desto geringer sein, je kleiner der Widerstand des Drahts ist, der zum Glühen gebracht werden soll. Daher ist zum Erglühen von Kohlen oder von langen sehr dünnen Drähten eine grössere Plattenform erforderlich, wenn man das Maximum der Wirkung erreichen will, als bei einem kurzen und dicken Drahte von gleicher Masse und gleichem Material. *P.*

Calstronbaryt von Shoharie in New-York, in welchem Shepard[1]) 65,55 schwefelsauren Baryt, 22,30 kohlensauren Strontian, 12,50 kohlensauren Kalk fand und es desshalb als eigene Species benannte, scheint nur ein Baryt zu sein, dem die anderen Bestandtheile beigemengt sind. *K.*

Calyptolit. Ein von Shepard[2]) beschriebenes nicht näher untersuchtes Mineral, bei Haddam und Mittletown (Nordamerika) vorkommend; es ist wahrscheinlich eine Fluor-Tantalverbindung der selteneren Erden, enthält weder Kieselsäure noch Magnesia oder Thonerde; es krystallisirt in quadratischen Prismen, sein specif. Gewicht = 4,34; Härte = 6,5. *Fe.*

Calx antimonii alba, syn. Antimonium diaphoreticum ablutum (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 75).

Calx antimonii cum sulfure Hoffmanni s. Calcium-Antimonpersulfid 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 137.

Calx grisea s. Calx per se hiess früher das beim unvollständigen Rösten von Schwefelantimon bleibende graue Gemenge von Oxyd und Sulfid.

Camboleyharz stammt von *Morus indica* R.

Camellia japonica. Die Blätter dieser Pflanze enthalten Gerbstoff, der wenig von Leim, reichlich von Bleisalz und Eisensalz gefällt wird; sie enthalten kein Theïn (Stenhouse).

Campechen-Holz, Blauholz, *Lignum Campechianum*, *Bois de Campèche*, *Logwood*. Unter diesem Namen ist das Kernholz von *Hämatoxylon Campechianum* L., einem in den sumpfigen Gegenden Mittelamerikas vorkommenden grossen zu den Cäsalpinieen gehörenden Baume im Handel. Es bildet entweder grosse derbe Scheitstücke, oder mehr oder weniger feine Späne. Es ist dunkelgelbroth, schwer, riecht eigenthümlich, schmeckt sehr adstringirend und findet deshalb als Arzneimittel Anwendung (als Decoct, Extract), hauptsächlich jedoch in der Färberei wegen seines Gehalts an Hämatoxylin oder Hämatin, einem rothen krystallisirbaren Farbstoffe (s. d. Art. Bd. III,

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. XXXIV, p. 161. — [2]) Ibid. [2.] T. XII, p. 210; Pharm. Centralbl. 1852, S. 167.

S. 759). Ausser diesem enthält es, nach Chevreul[1]), flüchtiges Oel, einen fetten oder harzartigen Stoff, einen in Alkohol löslichen, in Wasser und Aether an sich unlöslichen, durch Vermittelung des Hämatoxylins aber auch in diesen löslichen Körper, der die Leimlösung fällt, eine pflanzenleimartige Substanz, freie Essigsäure, Salze von Kali, Ammoniak und Kalk mit Schwefelsäure und Salzsäure, oxalsauren Kalk und Holzfaser. Die Asche enthält Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Kieselsäure.

Wp.

Camphamid s. Camphoramid.

Camphaminsäure s. Camphoraminsäure.

Camphen. Dumas brauchte den Namen Camphen oder Camphogen für das Radical des Camphors und des Terpentinöls; im weiteren Sinne dient der Name Camphen als Genusname für die Oele $C_{5n}H_{4n}$ (s. d. f. Art. Camphene); im engeren Sinne wird er als Speciesname für verschiedene Körper $C_{5n}H_{4n}$ gebraucht. Dumas nennt so den durch Erhitzen von Chlorwasserstoff-Terpentinöl mit Kalk erhaltenen Kohlenwasserstoff. Deville bezeichnet als Camphen das Terpentinöl und das Radical des käuflichen Camphors, Laurent bezeichnet so das Radical des Nelkenöls, des Eugenins u. s. w. Berthelot nennt Camphen den aus krystallisirtem Chlorwasserstoff-Terpentinöl durch Erhitzen mit trockener Seife oder benzoësaurem Natron erhaltenen krystallisirten Kohlenwasserstoff (s. unter Terpentinöl), der durch Oxydation Camphor (s. d. Art.) bildet.

Fe.

Camphene, Terebene. Bezeichnung für die der allgemeinen Formel $C_{5n}H_{4n}$ entsprechenden flüchtigen Oele oder Kohlenwasserstoffe.

Soubeiran und Capitaine gebrauchten zuerst den Namen „Camphen" für die ganze Reihe der Verbindungen $C_{20}H_{16}$ oder $C_{10}H_8$, weil der Camphor $C_{20}H_{16}O_2$ oder $C_{10}H_8O$ als das Oxyd eines Radicals $C_{20}H_{16}$ oder $C_{10}H_8$ betrachtet werden kann. Löwig hält den Namen Tereben für passender, da das Terpentinöl ein genau untersuchtes und bekanntes Camphen ist; diese Bezeichnung hat aber weniger Eingang gefunden.

Die meisten Camphene sind im engeren Sinne isomer und entsprechen der Formel $C_{20}H_{16}$, so Terpentinöl und verschiedene Derivate, Citronenöl mit Citren u. a., Wachholderbeeröl, Cautschin und viele andere; einige Camphene sind wohl $C_{40}H_{32}$ (Colophen), andere Formeln $C_{30}H_{24}$ sind weniger wahrscheinlich.

Die Camphene sind theils fertig gebildet in der Natur, wie Terpentinöl, Wachholderöl, Citronenöl; häufig sind sie in den ätherischen Oelen gemengt mit sauerstoffhaltenden Verbindungen, und lassen sich von ihnen durch fractionirte Destillation für sich trennen (Borneen aus Valerianöl und Carven aus *Oleum carvi*).

Viele Camphene entstehen aus sauerstoffhaltenden Verbindungen, welche die Elemente von Camphen + Wasser enthalten, durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure (so Borneen aus Borneocamphor, Camphen aus Corianderöl, aus Wurmsamenöl u. a. m.). Andere Camphene bilden sich aus sauerstoffhaltenden Oelen durch Einwirkung von

[1]) Annal. de chim. T. LXXXI, p. 128; T. LXXXII, p. 53; Gilbert's Annal. Bd. XLII, S. 145.

Kalihydrat (Salveiöl u. a.); einige wieder entstehen erst durch trockene Destillation, so aus Bernstein (s. unter Bernsteinöl), aus Cautschuk (Cautschin).

Aber auch die Camphene selbst können durch verschiedene chemische Einwirkung, Säure, Hitze u. s. w., in neue Körper umgewandelt werden ohne ihre Zusammensetzung zu verändern (s. unten); so bilden sich aus Terpentinöl die isomeren Tereben, Camphilen u. a., aus Citronenöl die isomeren Citren, Citrilen u. a.

Die Camphene sind alle bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (mit Ausnahme des Camphens von Berthelot, das bei 46° C. schmilzt), haben meistens ein specif. Gewicht von 0,8 bis 0,9 (das Petersilienöl allein ist schwerer als Wasser = 1,0 bis 1,1); der Siedepunkt der meisten Camphene liegt um 155° bis 165° C., und ihre Dampfdichte ist 4,6 bis 4,8; diese Dichte entspricht der Formel $C_{20}H_{16}$ (1 Aeq. = 4 Volumen Dampf; berechnet = 4,7); einige wenige Oele haben einen höheren Siedepunkt (Copaivaöl etwa 250° C., Petrolen 280° C., Colophen etwa 310° C., Cinaephen fast 320° C., Metatereben über 360° C.); die Dampfdichte von Carven ist 5,1, von Tolen zu 5,7, von Petrolen zu 9,4, von Colophen zu 11,1 bestimmt; die Formel $C_{40}H_{32}$ entspricht bei einer Verdichtung auf 4 Volumen einer Dampfdichte von 9,4.

Die Camphene unterscheiden sich wesentlich durch ihren ihnen eigenthümlichen mehr oder weniger angenehmen Geruch, so wie durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht. Die natürlichen Camphene sind alle optisch wirksam, sie haben ein mehr oder minder starkes Rotationsvermögen, sie drehen zum Theil rechts zum Theil links, daher das optische Verhalten bei selbst sonst in allen Eigenschaften identischen Oelen zuweilen als Unterscheidung benutzt werden kann (verschiedene Terpentinöle). Doch wirken verschiedene Umstände, Wärme u. a., leicht verändernd auf Art und Stärke des Rotationsvermögens (vergl. Terpentinöl, Citronenöl).

Die Camphene absorbiren leicht Sauerstoff, und verwandeln es in Ozon (Antozon?). Jod zersetzt die Camphene meistens leicht und unter Erwärmung, oft selbst mit schwacher Verpuffung, indem Jod an die Stelle von Wasserstoff in die Verbindung tritt; das Verhalten gegen Jod dient daher oft zum Erkennen des Camphens (Untersuchung anderer Oele auf Verfälschung mit Terpentinöl). Chlor und Brom zersetzen die Camphene in ähnlicher Weise.

Beim Behandeln der Camphene mit Brom und Wasser bilden sich leicht bromirte Oele (Williams[1]). Nach Chautard[2]) wird beim Destilliren der Camphene mit Wasser und Bromkalk oder Chlorkalk neben anderen Producten Bromoform oder Chloroform erhalten.

Die meisten Camphene verbinden sich mit Chlorwasserstoff zu theils flüssigen, theils krystallisirbaren Verbindungen, häufig $C_{20}H_{16} . HCl$ oder $C_{20}H_{16} . 2 HCl$, welche „als künstlicher Camphor" bezeichnet werden; diese Verbindungen haben dasselbe Rotationsvermögen wie die Oele, aus welchen sie dargestellt wurden.

Brom- und Jodwasserstoff bilden mit den Camphenen ähnliche Verbindungen wie Chlorwasserstoff.

---

[1]) Philosoph. Mag. [4,] T. V, p. 536; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 504. — [2]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 671; T. XXXIV, p. 485; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 117; Bd. LVI, S. 238.

Werden die natürlichen Camphene mit verschiedenen Säuren, besonders mit Schwefelsäurehydrat behandelt, so erleiden sie meistens nur eine molekulare Umänderung ohne Veränderung der Zusammensetzung; die neuen Camphene zeigen im Vergleich mit den ursprünglichen Oelen zuweilen eine Verschiedenheit im specifischen Gewicht und Siedepunkt; eine grosse Verschiedenheit zeigen sie meistentheils im Geruch; charakteristisch ist aber der Umstand, dass sie durch Einwirkung solcher Säuren optisch unwirksam geworden sind. Oft kann ein Camphen durch verschiedenartige oder wiederholte Behandlung mit Säuren verschiedene isomere Camphene geben. Man hat für diese durch Einwirkung von Säuren aus den ursprünglichen Camphenen oder „Camphenen der ersten Ordnung" erhaltenen Oele den Namen Campherene oder „Camphene der zweiten Ordnung" vorgeschlagen. Daran würden sich dann die Camphilene oder „Camphene der dritten Ordnung" anreihen; diese entstehen nämlich hauptsächlich wenn die Chlorwasserstoffverbindungen der anderen Camphene durch Kalk oder Baryt bei höherer Temperatur zersetzt werden; die neuen hier entstehenden Camphene (die Bezeichnungen Campherene und Camphilene haben wenig Eingang gefunden) zeichnen sich durch ihren oft wesentlich verschiedenen Geruch und durch ihre optische Indifferenz vor den ursprünglichen Oelen aus, sie haben dagegen oft, aber nicht immer, annähernd gleiches specifisches Gewicht und gleichen Siedepunkt wie die ursprünglichen Camphene.

Die so aus den Camphenen oder ihren Verbindungen durch Einwirkung von Säure oder Hitze entstehenden Kohlenwasserstoffe (Camphene der zweiten und dritten Ordnung) werden durch Chlor Brom und Jod zersetzt, sie geben auch mit Chlorwasserstoff so wie mit Brom- oder Jodwasserstoff theils flüssige, theils krystallisirbare Verbindungen die aber optisch inactiv sind.

Die Anzahl der Camphene ist sehr gross; wegen des specifischen Gewichts, des Siedepunkts, der Dampfdichte und des Rotationsvermögens müssen wir, da hier in den Angaben für dasselbe Oel bedeutende Abweichungen vorkommen, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die einzelnen Artikel verweisen; besonders nennen wir:

Apfelsinenöl	Gaultherilen	Pfefferöl
Borneen	Hopfenöl	Sadebaumöl
Carven	Nelkenölcamphor	Terpentinöl
Cautschin	Petrolen	Thymen
Citronenöl	Petersilienöl	Tolen
Copaivaöl	Pomeranzenschalenöl	Wachholderbeeröl.
Elemiöl		

Wir verweisen weiter auf die Artikel Asphalt, Corianderöl, Wurmsamenöl, Basilicumöl, Bergamottöl u. a. m. *Fe.*

Camphenhydrat s. Terpin u. Terpinol.

Camphenoxyd. So kann der Camphor $C_{10}H_8O$ genannt werden, wenn $C_{10}H_8$ Camphen ist; so kann man aber auch verschiedene Harze bezeichnen, deren Zusammensetzung der Formel $(C_5H_4)_n + O_x$ entspricht; solche Zusammensetzung haben das Colophonium (Blanche. und Sell), das Harz des Copaivabalsams (Rose) u. a. ähnlicher Artt

Campher s. Camphor.

Campherene oder Camphene der zweiten Ordnung (s. unter Camphene S. 691).

Campheryl, *Campherile* nannte Laurent das aus camphorsaurem Kalk von ihm erhaltene unreine Camphoron (s. d. Art.).

Camphide nannte Laurent die Kerne in denen der verbrennbare Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt ist.

Camphilen von Deville, das aus Chlorwasserstoff-Terpentinöl mit Kalk erhaltene Camphen (s. unter Terpentinöl).

Camphimid s. Camphorimid.

Camphin nennt Claus ein beim Erhitzen von Camphor mit Jod erhaltenes Oel (s. unter Camphor S. 702).

In gar keiner Beziehung zu diesem Camphin steht das unter dem gleichen Namen im Handel vorkommende Oel, welches, wie es scheint, zuerst aus England als Camphin erhalten wurde. Dieses Product ist ganz gereinigtes harzfreies Terpentinöl. Zur Darstellung desselben wird Terpentinöl vorsichtig über gebranntem Kalk, zuweilen auch noch über trockenem Chlorkalk rectificirt, um ein möglichst geruchloses und harzfreies Oel zu erhalten. Zuweilen wird das Oel auch vor der Rectification mit Schwefelsäure behandelt.

Zuweilen kommt als Camphin oder Camphingas auch eine Lösung von 1 Volumen wie angegeben gereinigten Terpentinöls in 3 Volumen Alkohol von 93° bis 94° Tr. (0,820 specif. Gewicht) vor. Der Alkohol muss die bezeichnete Stärke haben, um in der Kälte die angegebene Menge Terpentinöl gelöst halten zu können. Zuweilen setzt man ihm zu dem Zweck noch etwas Aether hinzu (vergl. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 798).

Das reine Terpentinöl muss in Lampen mit besonders starkem Luftzug verbrannt werden, um eine russfreie Flamme zu erhalten, wie sie jetzt in verschiedener Weise auch für Schieferöl, Photogen und dergleichen construirt werden. Die alkoholische Terpentinöllösung braucht keinen so starken Luftzug, zu ihrer Verbrennung können verschiedenartige Lampen verwendet werden (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 803).

Fe.

Camphinsäure nennt Berthelot ein Product, welches, nach ihm, bei Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf gewöhnlichen Camphor neben Camphol (oder Borneocampher) entsteht, und sich zum Camphor verhält wie Essigsäure zum Aldehyd (s. Camphor S. 705).

Camphogen, *Camphogene* nannte Dumas den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}$, aus Japancamphor durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure erhalten; identisch mit Cymen (s. d. Art. und S. 704).

Camphogenschwefelsäure s. Cymenschwefelsäure.

Camphokreosot, Zersetzungsproduct des Camphors bei Einwirkung von Jod in der Hitze (s. S. 702), nach Schweitzer vielleicht identisch mit Carvacrol, das aber, nach ihm, ein höheres specifisches Gewicht hat (s. d. Art.).

Camphol nennt Gerhardt den Laurineencamphor, Berthe-

lot[1]) bezeichnet neuerdings so umgekehrt den Borneocamphor oder Borneol (vergl. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2. S. 285); er betrachtet diesen als den Alkohol einer neuen Reihe, in der gewöhnlicher Camphor das Aldehyd ist:

Aethylalkohol . .	$C_4H_6O_2$	Camphol . .	$C_{20}H_{18}O_2$
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	Camphor . .	$C_{20}H_{16}O_2$
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	Camphinsäure .	$C_{20}H_{16}O_4$
Aethylchlorür . . .	C_4H_5Cl	Chlorwasserstoffverbindung .	$C_{20}H_{17}Cl$
Aethylen	C_4H_4	Camphen . .	$C_{20}H_{16}$.

Wie aus Benzoylwasserstoff (Benzoylaldehyd) der Benzoylalkohol so lässt sich aus Camphor durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlösung Camphol darstellen (s. unter Camphor, S. 703); derselbe wird auch aus Bernstein durch Destilliren mit $^1/_4$ seines Gewichts Kali und viel Wasser erhalten (Berthelot).

Nach späteren Untersuchungen von Berthelot und Buignet[2]) sind die verschiedenen als Camphol bezeichneten Körper isomer aber nicht identisch; sie unterscheiden sich namentlich durch ein verschiedenes Rotationsvermögen; dieses ist bei Camphol aus Japancamphor $= + 44^0,9$; bei Borneol $= + 33^0,4$; bei Succincamphol (aus Bernstein) $= + 4^0,5$; bei aus Krappcamphor erhaltenem Camphol $= - 33^0,4$.

Nach Berthelot verbinden Säuren sich mit Camphol beim Erhitzen unter Abscheiden von Wasser; mit organischen Säuren erfolgt die Verbindung leicht beim Erhitzen auf 200⁰ C.; die unverbundene Säure lässt sich durch Behandeln mit Kalkhydrat und Aether entziehen; das unverbundene Camphol verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen auf 150⁰ C. Die so erhaltenen ätherartigen Verbindungen des Camphols sind farblos, theils flüssig, theils krystallisirt, letztere leichter schmelzbar als Camphol, sie sind neutral, und lösen sich in Alkohol und Aether, sie werden durch Alkalien leicht wieder zerlegt in Säure und Camphol.

Die aus verschiedenen Campholen erhaltenen Aetherarten geben bei ihrer Zersetzung mit Alkalien wieder Camphole mit den ursprünglichen Eigenschaften; die Verbindungen sind daher wohl isomer aber nicht identisch (Berthelot und Buignet).

Der benzoësaure Campholäther ist neutral, farblos und geruchlos.

Der stearinsaure Campholäther, $C_{56}H_{52}O_4 = C_{20}H_{17}O . C_{36}H_{35}O_3$ ist farb- und geruchlos, zähflüssig, gesteht nach einiger Zeit krystallinisch.

Die Chlorverbindung des Aethylradicals $C_{20}H_{17}Cl$ wird erhalten durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen des Camphols mit 8 bis 10 Thln. concentrirter wässeriger Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100⁰ C., das Product wird mit verdünntem wässerigen Alkali abgewaschen, und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung hat das Ansehen, den Geruch und die empirische Zusammensetzung des sogenannten künstlichen Camphors aus Terpentinöl mit Salzsäure ($C_{20}H_{16} . HCl$), sie dreht aber die Polarisationsebene nach rechts, schwächer als Borneocamphor. Dieses Polarisationsvermögen, die Zusammensetzung, und die Zersetzung durch alkoholische Natronlösung beim Erhitzen damit auf 180⁰ C. (wobei

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 78; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 363. — [2]) Compt. rend. T. L, p. 606.

das Chlorwasserstoff-Terpentinöl nicht merkbar zersetzt wird, während diese Verbindung wieder Borneol giebt) unterscheiden beide Körper sehr wesentlich (Berthelot[1]). *Fe.*

Campholen, Kohlenwasserstoff durch Zersetzung der Campholsäure mittelst Phosphorsäure erhalten (s. unten).

Campholon, Zersetzungsproduct des campholsauren Kalks durch trockene Destillation (s. S. 697).

Campholsäure, *Acide campholique*, *Ac. bornénique.* Zersetzungsproduct des Camphors. Formel: $C_{20}H_{18}O_4 = HO . C_{20}H_{17}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Säure ist von Delalande[2]) (1841) entdeckt, sie bildet sich bei Einwirkung von Kali-Kalk auf Camphor bei höherer Temperatur, aber nur in geringer Menge bei gewöhnlichem, leichter bei stärkerem Druck. Die Bildung findet hier statt, indem der Camphor die Elemente von Wasser aufnimmt:



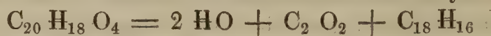
$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Camphor}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{20}H_{17}O_3}_{\text{Campholsaures Kali}}.$$

Die Säure ist isomer mit dem Terpentinoloxyd von Sobrero; der Zusammensetzung nach gehört sie in die Reihe der Oelsäure $C_nH_{n-2}O_4$, ihr Verhalten ist aber ein verschiedenes, so dass sie nicht als homolog zur Angelicasäure, Crotonsäure u. s. w. gehört (Barth[3]).

Zur Darstellung der Campholsäure bringt man Camphor und Kali-Kalk in eine lange Verbrennungsröhre von gewöhnlichem Durchmesser, verschliesst diese vollständig und treibt den auf 300° bis 400° C. erhitzten Camphor dann wiederholt von einem Ende zum andern. Das Gemenge wird mit kochendem Wasser behandelt, aus dem Filtrat setzt sich nach Zusatz von Säure beim Erkalten die Campholsäure weiss und krystallinisch ab (aus einer Röhre erhält man 5 bis 6 Grm. gereinigter Säure). Nach Barth[4]) ist diese Methode der Darstellung eine sehr unsichere.

Die Campholsäure ist weiss, sie krystallisirt leicht aus einem Gemenge von Alkohol und Aether und sieht dann dem Camphor sehr ähnlich; die Säure ist wenig löslich in Wasser, ertheilt demselben aber doch einen schwachen aromatischen Geruch; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; sie schmilzt bei 80° C. und siedet bei 250° C. ohne dabei sich zu verändern, das specif. Gewicht des Dampfes ist 6,058.

Die Campholsäure wird bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure zersetzt, es bildet sich ein Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{16}$, Campholen, und wahrscheinlich entwickelt sich Kohlenoxyd:



$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_4}_{\text{Campholsäure}} = 2\,HO + C_2O_2 + \underbrace{C_{18}H_{16}}_{\text{Campholen}}.$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, er siedet bei 135° C.; das specif. Gewicht des Dampfes = 4,35.

Beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat bildet die Campholsäure eine schaumige Masse von campholsaurem Kali, mit dem das

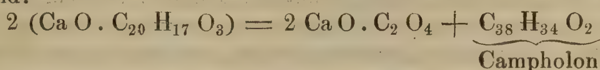
[1]) a. a. O.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I. p. 120; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 337; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 390. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 249. — [4]) a. a. O.

überschüssige Kali nicht zusammenschmilzt; erst bei sehr starkem Erhitzen findet eine Zersetzung der Campholsäure statt, wobei sich ein Rauch von aromatischem Geruch entwickelt; hierbei entsteht aber weder Essigsäure noch Caprylsäure (Barth).

Die Campholsäure reagirt sauer, sie ist eine einbasische Säure, ihre Salze sind noch wenig untersucht.

Campholsaurer Kalk, $CaO . C_{18} H_{17} O_3$, wird durch Fällen einer heissen Lösung von Campholsäure in überschüssigem Ammoniak mit einer fast siedenden Lösung von Chlorcalcium als ein schneeweisses krystallinisches Pulver erhalten, er ist viel leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich; bei der trockenen Destillation zersetzt er sich, und es entsteht, nach Delalande, neben kohlensaurem Kalk eine tropfbare Flüssigkeit, das Campholon, dessen Eigenschaften nicht untersucht sind:



$$2\,(CaO . C_{20} H_{17} O_3) = 2\,CaO . C_2 O_4 + \underbrace{C_{38} H_{34} O_2}_{\text{Campholon.}}$$

Campholsaures Silberoxyd, $AgO . C_{20} H_{17} O_3$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen käsigen Flocken erhalten. *Fe.*

Camphomethylsäure s. Camphormethylsäure.

Camphon[1]), syn. für Cymen.

Camphonschwefelsäure syn. Cymenschwefelsäure.

Camphor, Campher, Kamfer, Laurineencamphor oder Japancamphor, Camphol (Gerhardt), *Camphora*, *Camphore.* Ein den flüchtigen Oelen sich anreihender Körper. Formel: $C_{20} H_{16} O_2$. Wie man früher mit dem Namen Phosphor eine Reihe verschiedener Körper bezeichnete, welche die gleiche Eigenschaft zeigten, im Dunkeln zu leuchten, so brauchten die älteren Chemiker den Namen Camphor für verschiedenartige oft sehr wenig ähnliche Körper, namentlich wurden damit die aus ätherischen Oelen sich absetzenden krystallinischen Producte bezeichnet, dann so auch die aus verschiedenen Pflanzen erhaltenen krystallinischen meist flüchtigen oder scharf schmeckenden oder riechenden Stoffe genannt, z. B. Anemonencamphor (Anemonin), Tonkabohnencamphor (Cumarin), Alantcamphor (Helenin) und andere. Als Camphor bezeichnen wir jetzt nur zwei in Zusammensetzung verschieden aber auch darin sich nahestehende, so wie in physikalischen und vielen chemischen Beziehungen sich sehr ähnliche Körper, wir unterscheiden sie der Abstammung nach als Borneocamphor (von *Dryobalanops Camphora*) (s. Bd. II, 2, S. 285) und als Laurineen- oder Japancamphor (von *Laurus Camphora*, L. oder *Persea camphora*, Spr.).

Der Laurineencamphor hat die Formel $C_{20} H_{16} O_2$; er verhält sich seiner Zusammensetzung nach zum Borneocamphor ($C_{20} H_{18} O_2$) wie Aldehyd zum Alkohol; Berthelot betrachtet den letzteren auch als einen Alkohol (s. Camphol) und nennt den Japancamphor daher Campholaldehyd; zu den als Camphene bezeichneten Kohlenwasserstoffen, $C_{20} H_{16}$, verhält der Camphor sich der Zusammensetzung nach

---

[1]) Löwig's org. Chem. Bd. II, S. 843.

als ein Oxyd, und er bildet sich auch zum Theil durch Oxydation solcher Oele (Camphenoxyd von Berthelot s. unten).

Dieser Camphor ist von Th. de Saussure[1]), von Gay-Lussac[2]), Liebig[3]), Dumas[4]), und Anderen untersucht. Er ist fertig gebildet in den Blättern, Blüthen, Zweigen und Holz des *Laurus Camphora*, und kann hier durch Einschnitte erhalten werden (de Vriese); beim Spalten des Holzes findet er sich besonders rein zwischen den Fasern desselben in einzelnen Tropfen (Thränen) oder in „Krystallen“, zuweilen wird bis zu 10 Kilogramm von einem Baume erhalten.

In chemischer Beziehung kommen mit diesem Japancamphor einige Körper überein, die sich aus manchen ätherischen Oelen absetzen, so aus dem Oel von Majoran, von Salbei, Lavendel, von Pulei, von *Mentha viridis*, *Origanum vulgare* und anderen; oder die durch Oxydation anderer Oele mit Salpetersäure oder Chromsäure erhalten werden, so aus dem Oel von *Tanacetum vulgare*, von Wurmsamen, von Baldrianwurzel und anderen. Diese Körper, in Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften identisch mit dem Japancamphor, unterscheiden sich von ihm zum Theil durch ihr abweichendes Rotationsvermögen, wonach man rechtsdrehenden, linksdrehenden und optisch unwirksamen Camphor zu unterscheiden hat.

Der rechtsdrehende Camphor bildet sich auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Borneocamphor (s. Bd. II, 2, S. 286) oder Camphoröl (Macfarlane), und auch, wenn man den weniger flüchtigen bei 200° bis 210° C. siedenden Theil von Spiköl (*Oleum spicae* von *Lavandula spica*) mit Salpetersäure behandelt.

Das bei der fractionirten Destillation des Rosmarinöls (*Oleum anthos*) bei etwas über 200° C. erhaltene Oel giebt beim Erkalten Camphor, der die Zusammensetzung und Eigenschaften des gewöhnlichen Camphors hat, auch rechts polarisirt wie dieser, nur etwa $^2/_3$ so stark. Der Theil des Oels, aus welchem der Camphor sich abgesetzt hat, giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure Camphor, der die chemischen und optischen Eigenschaften des freiwillig abgeschiedenen hat (Lallemand[5]).

Camphor von der Zusammensetzung des Laurineencamphors wird auch aus verschiedenen anderen ätherischen Oelen erhalten, so wenn man die Oele von Salbei, Valerianwurzel, Wurmsamen oder Rainfarrn (*Tanacetum vulgare*) mit Salpetersäure erhitzt (Gerhardt und Cahours), oder bei Einwirkung von Chromsäure auf *Oleum tanaceti* (Persoz), so wie bei fortgesetztem Kochen von Bernstein mit Salpetersäure (Döpping), und bei der Destillation von Sassafrasöl, nachdem es zuerst mit Chlor behandelt, die dickflüssige Masse darauf mit Kalkmilch neutralisirt und dann destillirt wird (Faltin[6]). In vielen dieser Fälle entsteht der Camphor wohl durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffs, $C_{20}H_{16}$; da auch das Terpentinöl ein solches Camphen ist, so hat man vielfach versucht, durch dessen Oxydation Camphor darzustellen; Berthelot[7]) hat auch wirklich durch Oxydation von krystallisirtem Camphen $C_{20}H_{16}$ aus Terpentinöl mit Platinschwarz ein Product von der Zusammensetzung des Camphors erhalten, welches wahrscheinlich damit identisch ist.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIII, p. 275. — [2]) Ibid. T. IX, p. 78. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XX, S. 45. — [4]) Ibid. [2.] T. L, p. 226. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVII, p. 412. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 376. — [7]) Compt. rend. T. XLVII, p. 266.

Der gewöhnliche Camphor wird in Japan, auf Java, Borneo oder Sumatra so erhalten, dass man das zerkleinerte Holz mit Wasser in grosse eiserne Destillirblasen bringt, welche man mit einer Art Helm oder mit einem Topf bedeckt, die mit Reisstroh oder Reisig ausgefüttert sind; man erhitzt nun, wobei der Camphor sich als ein graues körniges Sublimat im Stroh sammelt; dieser roheCamphor wird dann als japanischer batavischer, holländischer oder Tubbencamphor oder als Kistencamphor, als chinesischer oder Formosacamphor nach Europa gebracht, und hier, namentlich in Holland, in Hamburg und an anderen Orten, durch Sublimation gereinigt oder raffinirt; der rohe Camphor wird zu dem Ende gewöhnlich mit Zusatz von etwas Kalk in gläsernen Kolben sublimirt; man erhitzt diese Kolben auf einem Sandbade so stark, dass der am Boden liegende Camphor sich verflüchtigt und sich in den oberen Theilen des Kolbens wieder verdichtet; damit der Camphor sich als ein dichtes Sublimat ansetzt, muss der obere Theil des Kolbens die passende Temperatur haben, ist er zu kalt, so bildet der Camphor ein wolliges Sublimat; ist er zu heiss, so schmilzt er und fliesst zurück.

Wie weit die Körper aus den Oelen sich auch in optischer Beziehung dem Japancamphor anschliessen, scheint nicht bestimmt zu sein.

Der gereinigte Camphor kommt im Handel in kleinen Kuchen, Broden vor, die ähnliche Form wie die sublimirten Salmiakbrode und auch in der Mitte ein Loch haben, aber nur 1 bis $2^1/_2$ Kilogr. schwer sind. Er bildet so eine zusammenhängende, etwas durchscheinende, zähe, körnig krystallinische Masse; durch Sublimation oder beim Krystallisiren aus Alkohol erhält man Octaëder oder sechsseitige Octaëdersegmente; nach Descloizeaux[1]) gehören die Camphorkrystalle dem hexagonalen System an; der Camphor riecht stark eigenthümlich, dem Rosmarinöl ähnlich, bei anhaltendem Durchleiten des elektrischen Stromes soll er den Geruch verlieren, an der Luft aber wieder annehmen; er zeigt einen brennenden bitterlichen Geschmack, sein specif. Gewicht ist 0,986 bis 0,996 gefunden; nach Brisson ist es bei 10^0 C. = 0,992, bei 0^0 C. = 1,00; sein Brechungsexponent ist nach Pfaundler = 1,48041. Der Camphor ist für sich zähe, und lässt sich nur nach dem Benetzen mit Alkohol zu einem Pulver zerreiben, er löst sich in etwa 1000 Thln. Wasser, die Lösung schmeckt und riecht jedoch stark nach Camphor; unter einem hohen Drucke soll er sich reichlicher, in siedendem Wasser leicht lösen; er löst sich in 0,83 Thln. Alkohol von 0,806 specif. Gewicht, weniger leicht in schwächerem Weingeist, aber auch in Branntwein löst er sich noch in merkbarer Menge; Wasser fällt die alkoholische Lösung. Er ist ferner in Holzgeist, Aether, leicht in Essigsäurehydrat (2 Thle. Camphor in 1 Thl. Säure), in ätherischen und fetten Oelen, so wie in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform löslich; er ist auch ohne Zersetzung in Brom löslich. Der Camphor schmilzt bei 175^0 C., er siedet bei 204^0 C. und verflüchtigt sich dabei vollständig; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 5,31 (Dumas); er verdampft an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge; in einem nicht vollständig mit Camphor gefüllten Glase bilden sich in dem oberen Theil allmälig kleine glänzende Krystalle, seine Tension im Vacuum ist bei $15,5^0$ C. = 4 Millimeter, auf Wasser geworfen, verdampft Camphor noch schneller als an der Luft; kleine

---

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 1064.

Stückchen gerathen hierbei in eine ziemlich rasche rotirende Bewegung, man nimmt gewöhnlich an, in Folge der Bildung von Camphordampf auf der Wasserfläche; diese Erklärung erscheint nicht genügend.

Der Camphor lässt sich leicht entzünden und brennt mit russender Flamme; er schmilzt mit Phosphor beim Erwärmen zusammen.

Die festen Krystalle zeigen kein Rotationsvermögen (Descloizeaux[1]). Das Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung von Japancamphor $[\alpha] = + 47^{0},4$ für eine Länge von 100^{mm}; nach Biot[2]) ist das specif. Rotationsvermögen der alkoholischen Lösung je nach der Verdünnung $+ 37^{0},1$ bis $+ 34^{0},2$; das der essigsauren Lösung $+ 36^{0},2$ bis $+ 30^{0},6$; nach Wilhelmy[3]) ist das Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung für das weisse Licht $+ 57^{0},2$. Nach Arndtsen[4]) nimmt die Rotationskraft der alkoholischen Lösung von Camphor mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen in einem weit rascheren Verhältniss zu, als die der anderen bekannten activen Körper; die Rotationskraft nimmt, nach ihm, für alle Farben mit der Concentration regelmässig ab, und zwar so, dass sie durch lineare Functionen von der Alkoholmenge ausgedrückt werden kann.

Verwandlungen des Camphors. 1) Durch Hitze. Werden die Dämpfe von Camphor über glühendes Eisen geleitet, so wird eine ölige Flüssigkeit erhalten, die neben Naphtalin einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Benzols enthält, die bei 140° C. siedet (Darcet[5]). Beim Durchleiten durch eine glühende Glas- oder Porcellanröhre bildet sich ein in Weingeist lösliches camphorhaltendes Oel neben brennbarem Gas (Saussure).

2) Durch Schwefelsäure. Camphor absorbirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in reichlicher Menge; wird der Camphor dabei hinreichend abgekühlt, so entwickelt sich nur wenig schweflige Säure, und man erhält eine weiche kaum bräunliche Masse, aus der sich auf Zusatz von Wasser der grösste Theil des Camphors unverändert abscheidet. Schwefelsäurehydrat löst Camphor in grosser Menge, auf Zusatz von Wasser scheidet sich aber derselbe grösstentheils wieder ab. Wird aber der Camphor mit dem zehnfachen Gewicht von Schwefelsäure zwei oder drei Tage auf dem Wasserbad digerirt, so entwickelt sich kaum schweflige Säure, und es scheidet sich bei Wasserzusatz ein nach dem Reinigen farbloses mit dem Camphor isomeres Oel ab, welches bei 200° C. siedet und bei wiederholter Destillation über festes Kalihydrat sich auch wieder in festen Camphor umwandelt; nur soll der so regenerirte Camphor ein schwächeres Rotationsvermögen als gewöhnlicher Camphor haben (Delalande[6]). Hiervon wesentlich abweichend sind die Resultate von Chautard[7]); digerirt man Camphor mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure längere Zeit bei 100° C., so entwickelt sich reichlich schweflige Säure, auf Zusatz von Wasser scheidet sich Camphor ab, gemengt mit einem ölartigen Körper, dessen Menge um so grösser ist, je länger die Einwirkung dauerte; auch zeigt die nach längerer Einwir-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 220. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 167. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXI, S. 527. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIV, p. 403; Chem. Centralbl. 1859, S. 10. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 110. — [6]) L'Institut 1839, Nr. 307, p. 399; Berz. Jahresber. Bd. XX, S. 381. — [7]) Compt. rend. T. XLIV, p. 66; Chem. Centralbl. 1857, S. 157.

kung erhaltene Masse sich optisch unwirksam. Aus dem mit Wasser gefällten Gemenge wird durch Filtriren und Reinigen mit wässerigem Kali ein farbloses schwach aromatisch riechendes Oel erhalten, welches grösstentheils bei 240° C. überdestillirt; der erst bei höherer Temperatur übergehende Theil kann durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäurehydrat ganz in das flüchtigere Oel verwandelt werden. Das bei 240° C. siedende Oel nennt Chautard Camphren, seine Zusammensetzung ist $C_{16} H_{12} O_2$, es riecht schwach aromatisch, erstarrt noch nicht bei — 10° C., hat ein specif. Gewicht von 0,974 bei 6° C., beim Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt, Wasser fällt aus dieser Lösung ein weiches nicht krystallisirbares Harz; es hat sich aber weder Camphor noch Camphorsäure gebildet; durch rauchende Schwefelsäure wird das Camphren geröthet, ohne eine gepaarte Säure zu bilden, aus der beim Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Masse scheidet sich eine gelbe harzartige Substanz, die beim Destilliren keinen Camphor bildet.

Wird die Lösung von Camphor in Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, und es destillirt ein leicht flüssiges nach Camphor und Pfeffermünze riechendes Oel, welches vielleicht Camphogen (Cymen) enthält.

3) Durch Chlor. In trockenem Chlorgas erleidet der Camphor selbst im Sonnenlicht keine merkbare Veränderung, er absorbirt nur wenig Chlor und färbt sich schwach gelblich. In feuchtem Chlorgas bildet sich etwas Salzsäure und der Camphor wird flüssig. Im trockenen Chlorgas erhitzt, verflüchtigt sich der Camphor ohne Zersetzung.

Löst man den Camphor in Phosphorchlorid und behandelt die Lösung einige Stunden mit Chlorgas, so erhält man beim Abwaschen mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Natron chlorhaltende Substitutionsproducte des Camphors in weissen Flocken von sehr verschiedener Zusammensetzung je nach der Dauer der Einwirkung. Es bildet sich ein vierfach gechlorter Camphor $C_{20} H_{12} Cl_4 O_2$, ein fast farbloses salbenartiges Oel. Oder bei anhaltender Behandlung des Camphors mit Chlor in der Wärme erhält man sechsfach gechlorten Camphor, $C_{20} H_{10} Cl_6 O_2$, als eine farblose wachsartige Masse (Claus[1]).

4) Durch Brom. Brom in Berührung mit Camphor verbindet sich damit zu einem krystallisirten braunen Körper, $C_{20} H_{16} O_2 Br_2$, der aber wenig beständig ist; er zerfliesst an der Luft schnell, es verflüchtigt sich Brom und Camphor bleibt zurück; Ammoniak scheidet sogleich Camphor daraus ab. Bei der Destillation von Camphor in Brom geht der grösste Theil des Camphors mit dem Brom unverändert über, es entwickelt sich aber etwas Bromwasserstoff und eine geringe Menge eines bromhaltenden Oels, nach Laurent[2]) $C_{20} H_{15} Br O_2$.

Wird die Lösung von Camphor in Brom vorsichtig mit Phosphor versetzt, so entsteht eine heftige Reaction, es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff, und Wasser scheidet aus der braunen Flüssigkeit einen öligen bromhaltenden Körper aus (Claus).

5) Durch Jod. Jod verbindet sich mit Camphor zu einer braunen flüssigen Verbindung, die an der Luft schneller verdunstet, als jeder der Bestandtheile für sich; sie ist nicht löslich in Wasser, löst

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 257; Bullet. scient. de St. Petersb. T. IX, Nr. 15 et 16.

[2]) Compt. rend. T. X, p. 531; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 493.

sich aber in Alkohol oder Aether; wässerige Alkalien scheiden den Camphor unverändert ab.

Werden gleiche Theile Jod und Camphor gut zusammengerieben, so bildet sich eine dickflüssige braune Masse, die beim Erhitzen bei 120° C. anfängt zu sieden, doch steigt der Siedepunkt allmälig auf 200° C. Hierbei entwickelt sich zuerst eine reichliche Menge Jodwasserstoff und es geht ein leichtflüssiges braunes Destillat über, während eine schwarze Masse in der Retorte bleibt, Camphoresin enthaltend.

Das Destillat trennt sich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten, die untere Schicht ist eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure durch Jod gefärbt, die obere ölige Schicht, den grössten jodhaltenden Theil ausmachend, ist ein Gemenge verschiedener Zersetzungsproducte des Camphors, die Claus als Camphin, Camphokreosot und Colophen bezeichnet.

Um das Camphin rein darzustellen, wird das Oelgemenge für sich rectificirt, dann mit starker Kalilauge behandelt, und das sich abscheidende Oel einige Mal über Kali-Kalk rectificirt, zuletzt, um alles Jod zu entfernen, mit Kalium behandelt, so lange dieses sich nicht unverändert in dem Oel hält. Das so erhaltene farblose leichtflüssige Oel ist nach Claus $C_{18}H_{16}$, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs (C = 6) passt diese Formel wenig zu den Resultaten der Analyse (diese geben mehr als 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig), Gerhardt glaubt daher, dass das Oel vielleicht unreines Cymen ($C_{20}H_{14}$) sei; das Oel riecht wie das *Oleum macis*, aber zugleich etwas nach Terpentinöl, es hat ein specif. Gewicht von 0,827 bei 25° C., siedet zwischen 167° bis 170° C., löst sich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, nicht in Wasser und wässerigen Flüssigkeiten. Das Oel absorbirt Salzsäuregas in sehr unbedeutender Menge; von Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen; starke Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in ein stickstoffhaltendes gelbes nach Zimmt riechendes Oel, oder bei längerem Erhitzen in ein rothes in Kali lösliches Oel.

Chlor und Brom zersetzen das Camphin leicht, unter Entwickelung von Chlor- oder Bromwasserstoff bilden sich Substitutionsproducte; die Chlorocamphine sind farblose, durchsichtige ölartige Körper, die mit weingeistiger Kalilösung behandelt Chlorkalium geben, unter Bildung eines chlorhaltenden angenehm riechenden Oels; das Chlorcamphin war $C_{18}H_{13}Cl_3$, nach der Behandlung mit Kali wahrscheinlich $C_{18}H_{12}Cl_2$. Bei fortgesetzter Behandlung des Camphins mit Chlor bildet sich Sechsfach-Chlorcamphin $C_{18}H_{10}Cl_6$.

Die für Camphin und Chlorcamphin angegebenen Formeln stimmen schon an und für sich wenig mit den Analysen, noch weniger, wenn man sie nach C = 6 umrechnet; es kommt dann bei dem Camphin ein Verlust von etwa 1 Proc. (oder so viel Sauerstoffgehalt) heraus, daher es nicht möglich ist, hier neue Formeln zu berechnen.

Bei der Behandlung des camphinhaltenden Oelgemenges mit Kalilauge löst sich darin ein Oel, welches durch Säuren abgeschieden und wiederholt über Aetzkalk destillirt eine gelblich gefärbte ölartige Flüssigkeit vom Geschmack und Geruch des Kreosots darstellt, weshalb Claus es Camphokreosot nennt, es ist aber leichter als Wasser; es löst sich wie Kreosot in Kalilauge und macht wie dieses Eiweiss gerinnen. Schweitzer nimmt an, dass dieser Körper identisch sei mit dem aus dem Kümmelöl erhaltenen Zersetzungsproducte, dem Carvacrol, dieses

ist aber schwerer als Wasser; es fehlt auch eine nähere Untersuchung des Camphokreosots.

Wenn das rohe bei der Destillation von Jod und Camphor erhaltene Oel für sich rectificirt und das über 180° C. übergehende braune Oel mit Kalilauge behandelt wird, so bleibt unreines Colophen zurück; über Kalk rectificirt, giebt es ein dickes gelbliches Oel mit violettem Schimmer, von mildem Geschmack und angenehmem Veilchengeruch; es erscheint bei auffallendem Licht dunkelblau, es ist unlöslich in Wasser, löst sich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es ist nicht näher untersucht, daher auch nicht anzugeben, ob es mit dem Colophen von Deville identisch ist.

Den bei der Destillation von Camphor mit Jod in der Retorte bleibenden Rückstand nennt Claus Camphoresin, es ist glasglänzend, geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar, wird durch trockene Destillation zersetzt, und giebt dabei wieder Camphin, Camphokreosot und Colophen neben harzartigen Substanzen und Kohlenwasserstoffgas; das Camphoresin löst sich in starkem Alkohol, Aether oder Terpentinöl mit Hinterlassung von Kohle auf. Claus untersuchte die unreine Substanz, und berechnet dafür die Formel $C_{22}H_{12}$, er nimmt sehr willkürlich an, dass die reine Substanz $C_{20}H_{12}$ sein würde.

Die Untersuchung der durch trockene Destillation von Jod und Camphor erhaltenen Producte ist zu unvollständig, um die angegebenen Ansichten wirklich festzustellen.

6) Durch Phosphorperchlorid. Dieses Chlorid greift den Camphor sehr energisch an; es bildet sich Phosphoroxychlorid und Camphorylchlorid, $C_{20}H_{16}Cl_2$, das durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird; es ist krystallinisch und zeigt das Ansehen und den Geruch des Terpentincamphors; es ist wenig löslich in Alkohol, wird durch eine alkoholische Kalilösung nicht angegriffen; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich theilweise, bei wiederholter Destillation bildet sich ein chlorhaltendes terpentinartig riechendes Oel, vielleicht $C_{20}H_{15}Cl$ (Gerhardt).

Pfaundler[1]) hat die Einwirkung und die Producte näher untersucht. Nach ihm bildet sich bei Einwirkung von 1 Aeq. Phosphorperchlorid auf 1 Aeq. Camphor bei etwa 110° C. Salzsäure neben Phosphoroxychlorid und einem Chlorid $C_{20}H_{15}Cl$; nimmt man bei der Behandlung des Camphors dagegen 2 Aeq. Phosphorchlorid, so bildet sich ein anderes Chlorid $C_{20}H_{16}Cl_2$.

Der Körper $C_{20}H_{15}Cl$, vielleicht Chlorcamphen, bildet weisse geschlitzte Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur weich und knetbar sind und dem Camphor ähnlich riechen; der Brechungscoëfficient der Krystalle = 1,49327. Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich bei 14° C. schon in 3,5 Thln. Alkohol von 87 Proc., die Lösung polarisirt das Licht nicht. Die Krystalle verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, schmelzen nahe bei 60° C., und sublimiren dann, bei höherer Temperatur zersetzen sie sich.

Das Chlorid $C_{20}H_{16}Cl_2$ bildet weisse Krystalle, welche denen der vorigen Verbindung im Ansehn und Geruch ähnlich aber weicher sind; ihr Brechungsexponent ist 1,50558; sie lösen sich in 4,95 Thln. 87procentigem Weingeist bei 14° C., die Lösung wirkt linkspolarisirend; die

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 29; Chem. Centralbl. 1860, S. 849

Krystalle verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, sie schmelzen bei nahe 70° C., und sublimiren theilweise.

7) Durch Antimonperchlorid wird Camphor in der Kälte wenig angegriffen, in der Wärme wird er aber unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure zersetzt; fällt man die dicke rothbraune Flüssigkeit nach beendigter Reaction mit Wasser, und zieht den dadurch erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus, so erhält man ein weiches Harz, welches angenehm aromatisch riecht und kratzend schmeckt; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich, unter Entwickelung von viel Salzsäure gehen ölige Substanzen über, und es bleibt viel Kohle im Rückstand (Claus[1]).

8) Durch Quecksilberchlorid. Beim Erhitzen eines Gemenges von Sublimat und Camphor entwickelt sich Salzsäure, zugleich zeigt sich ein terpentinartiger Geruch, es bleibt eine schwarzbraune Masse, welche beim Ausziehen mit Alkohol einen Rückstand von Calomel mit einer kohligen Substanz zurücklässt (Claus[2]).

9) Durch Salpetersäure. Camphor löst sich in Salpetersäure und bildet eine ölähnliche Flüssigkeit, aus welcher Wasser unveränderten Camphor fällt. Beim Sieden von Camphor mit Salpetersäure entweicht salpetrige Säure, und der Camphor geht unter Aufnahme von Sauerstoff in (rechtsdrehende) Camphorsäure ($C_{20} H_{16} O_8$) über, welche sich beim Abdampfen der sauren Flüssigkeit abscheidet. Die zuerst sich abscheidenden Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{20} H_{16} O_4$; es ist dies entweder eine camphorige Säure, d. i. eine zwischen Camphor und Camphorsäure intermediäre Oxydationsstufe, oder es ist eine Verbindung beider, was nicht unwahrscheinlich ist, da Camphor sich mit Säuren zu löslichen Verbindungen vereinigt; die wässerige Lösung des Körpers riecht nach Camphor, durch Kochen mit Salpetersäure geht er in Camphorsäure über.

Blumenau[3]) erhielt durch Kochen von Salpetersäure mit Camphor und Eindampfen aus der nach dem Erkalten terpentinartigen Masse keine Krystalle; nach dem Verdünnen mit Wasser wurden Krystallrinden erhalten neben einer terpentinartigen Mutterlauge; die Krystallrinden bestanden aus Körnern, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie in den chemischen Reactionen von der Camphorsäure verschieden zeigten; die Elementaranalyse der Säure ist nicht angegeben; ihre Lösung fällt das neutrale Eisenchlorid, aber nicht das salpetersaure Silberoxyd, auch nicht bei Zusatz von Ammoniak; beim Versetzen der gelösten Säure mit essigsaurem Bleioxyd oder schwefelsaurem Kupferoxyd scheiden sich die Salze in Krystallen ab.

10) Durch übermangansaures Kali wird der Camphor zu Camphorsäure oxydirt (Cloëz).

11) Durch Phosphorsäurehydrat und Zinkchlorid. Beide Körper entziehen beim Erhitzen mit Camphor diesem Körper die Elemente des Wassers, und es destillirt ein Kohlenwasserstoff, $C_{20} H_{14}$, den Dumas entdeckte und als Camphogen bezeichnete; nach der Untersuchung von Gerhardt ist dieser Körper identisch mit dem aus dem Römisch - Kümmelöl (*Oleum cumini*) dargestellten Cymen (s. d. Art.).

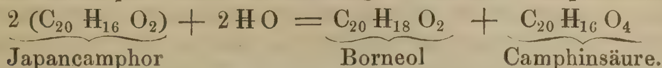
12) Durch Kalihydrat. Kalihydrat zersetzt, nach Delalande, den Camphor unter Einfluss von starkem Druck und hoher

---

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 119.

Temperatur; er geht dabei unter Aufnahme der Elemente des Kalihydrats in campholsaures Kali über: $C_{20} H_{16} O_2 + KO . HO = KO . C_{20} H_{17} O_3$ (s. Campholsäure).

Wässerige Kalilauge scheint ohne Einwirkung auf Camphor zu sein; wird er dagegen mit einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so findet Zersetzung statt, langsamer bei 170° C., etwas rascher bei 180° bis 190° C.; es bildet sich Borneocamphor und eine harzartige Säure, die Camphinsäure:



$$\underbrace{2\,(C_{20}\,H_{16}\,O_2)}_{\text{Japancamphor}} + 2\,HO = \underbrace{C_{20}\,H_{18}\,O_2}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{20}\,H_{16}\,O_4}_{\text{Camphinsäure.}}$$

Beim Behandeln der erhitzten alkalischen Masse mit Wasser löst sich camphinsaures und freies Alkali auf, und ein Gemenge verschiedener Körper bleibt zurück; durch Sublimiren erhält man daraus ein Gemenge von Camphol und Camphor, das man mit Stearinsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200° C. erhitzt, wobei sich stearinsaures Camphol bildet, während der Camphor unverbunden bleibt, der sich dann durch Erhitzen auf 150° bis 160° C. verflüchtigt; das stearinsaure Camphol wird darauf mit gepulvertem Natron-Kalk auf 120° C. erhitzt, wobei Camphol sublimirt.

Zur Darstellung der Camphinsäure, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{20} H_{16} O_4$ ist, wird die wässerige alkalische Lösung erhitzt zur Entfernung des Alkohols, man neutralisirt nahezu mit Schwefelsäure, dampft ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das camphinsaure Salz löst und beim Abdampfen als einen nicht krystallisirbaren leicht zerfliesslichen Rückstand zurücklässt; auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich die Camphinsäure als eine fast feste gefärbte Masse ab, sie ist schwerer als Wasser, löst sich darin wenig, leicht in Alkohol. Salpetersäure zersetzt sie, es bildet sich eine Natronverbindung, aber nicht Camphorsäure. Das Kali- und Natronsalz sind in concentrirter Alkalilauge fast unlöslich, sie fällen die Lösungen der Salze von Blei, Eisen (Oxyd und Oxydul), Kupfer, Silber und Zink, die Niederschläge sind in viel Wasser löslich; die erdigen Alkalisalze werden nicht gefällt (Berthelot[1]).

13) Durch Kalk. Aetzkalk zersetzt den Camphor in der Hitze vollständig. Wird Camphor über Aetzkalk geleitet bei einer der Weissglühhitze nahen Temperatur, so bildet sich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Naphtalin, letzteres in ziemlich reichlicher Menge (Fremy[2]).

Erhitzt man Camphor mit Kalk bis zur dunklen Rothglühhitze, so bildet sich eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit, die durch wiederholte Rectification gereinigt wird; bei 75° C. geht dann ein farbloses leichtflüssiges Liquidum über, Camphron von Fremy, nach ihm $C_{30} H_{22} O$, oder vielleicht $C_{60} H_{44} O_2$; es ist danach entstanden aus dem Camphor durch Entziehung der Elemente des Wassers: $3\,(C_{20} H_{16} O_2) - 4\,HO$. Es hat einen starken eigenthümlichen Geruch, ganz verschieden von dem des Camphors; die Eigenschaften dieses Körpers sind nicht näher untersucht. Vielleicht ist das Camphron identisch mit der öligen Flüssigkeit, welche erhalten wird durch Erhitzen von Camphor

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 266; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 367.
[2]) Annal. d. chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 16.

mit Thon, oder wenn man Camphordämpfe für sich durch eine glühende Porcellanröhre leitet.

14) Chlorwasserstoff wird von Camphor je nach Temperatur und Druck in wechselnden Mengen absorbirt; 100 Thle. Camphor nehmen nach Bineau[1]) auf: bei T Temperatur und B Barometerstand, C Theile Chlorwasserstoff:

T	24^0	20^0	$18{,}5^0$	$18{,}5^0$	13^0	9^0	7^0	7^0	3^0	3^0
B	747	740	735	744	320	288	270	740	232	738
C	19,0	20,0	20,4	20,5	15,3	15,8	16,3	24,0	17,0	26,0

Bei einem gewissen geringen Druck nimmt der Camphor kein Salzsäuregas auf, doch wechselt dieser Druck mit der Temperatur, und ist, nach Bineau, bei $12^0 = 220^{mm}$; bei $15^0 = 340^{mm}$; bei $20^0 = 300^{mm}$; bei $24^0 = 420^{mm}$.

15) Schweflige Säure wird von Camphor rasch absorbirt, und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser, und Jod und Camphor leicht löst; mit Camphor gesättigt, enthält sie 4 Thle. desselben auf 1 Thl. schweflige Säure. Die Verbindung ist wenig constant, schweflige Säure verdampft schon an der Luft unter Zurücklassung von unverändertem Camphor. Die Quantität der von Camphor aufgenommenen Menge schwefliger Säure wechselt bedeutend nach Temperatur und Druck (Bineau[2]); 100 Thle. Camphor nehmen S Theile Schwefligsäuregas auf, bei T Grad Temperatur, und B Millimeter Druck.

T	24^0—	24^0	$15^0{,}5$	$15^0{,}5$	$12^0{,}5$	$12^0{,}5$	8^0	8^0	4^0	4^0	2^0	2^0
B	524	745	355	744	529	727	304	682	490	720	469	650
S	25,5	35,4	28,0	47,6	37,3	50,5	33,0	57,4	46,0	73,6	48,4	72,0

Bei 700^{mm} Druck absorbiren 100 Camphor annähernd an Säure:

bei	24^0	20^0	$15{,}5^0$	$14{,}0^0$	$12{,}5^0$	10^0	8^0	4^0	
	33,1	37,7	44,3	46,8	48,9	54,0	58,6	70,5	Thle.

16) Durch Untersalpetersäure. Stickoxydgas allein wirkt nicht auf Camphor ein, bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff entsteht dieselbe Verbindung wie aus Camphor und Untersalpetersäure; sie ist in reinem Zustande schwach gelblich, bei Gegenwart von salpetriger Säure etwas grünlich; die flüssige Verbindung löst Camphor, damit bei 18^0 C. gesättigt, enthält sie auf 100 Camphor 26 bis 27 Thle. Untersalpetersäure; sie löst Jod doch nicht so leicht wie die schwefligsaure Verbindung; wenn sie mit Camphor gesättigt war, etwa $^1/_{10}$ ihres Gewichts. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft unter Entwickelung von rothen Dämpfen und Abscheidung von Camphor; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Camphor ab, und es bildet sich Stickoxydgas und Salpetersäure. Lässt man schweflige Säure auf die Verbindung von Camphor mit Untersalpetersäure einwirken, so entwickeln sich rothe Dämpfe und es bildet sich ein weisser krystallinischer Körper, dieser zeigt keine constante Zusammensetzung und zersetzt sich sehr leicht, an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen unter Entwickelung rother Dämpfe; mit Wasser zusammengebracht scheidet sich Camphor ab, während Schwefelsäure und Salpetersäure

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 326; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 276; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 734.

[2]) a. a. O.

sich lösen, und Stickoxydgas entweicht, falls der Körper sich nicht schon an der Luft theilweise zersetzt hatte (Bineau[1]).

Fluorsiliciumgas und Schwefelwasserstoff wirken bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens nicht auf Camphor ein (Bineau[2]).

Linksdrehender Camphor[3]). Wird das ätherische Oel von *Matricaria parthenium* L. rectificirt, und der zwischen 200° und 220° C. übergehende Theil für sich aufgefangen, so scheidet sich beim Stehen krystallinischer Camphor ab, oft in so grosser Menge, dass die Masse gesteht. Dieser Camphor hat alle Eigenschaften des Japancamphors, nur dreht er den polarisirten Lichtstrahl nach links; mit Salpetersäure gekocht, giebt er linksdrehende Camphorsäure, die fast alle Eigenschaften der gewöhnlichen Camphorsäure hat.

Optisch indifferenter Camphor. Nach Proust scheidet sich aus den Oelen verschiedener Labiaten, wie Rosmarin, Salvei, Lavendel, zuweilen eine camphorartige Masse ab; der aus Lavendelöl abgeschiedene Camphor zeigte Dumas dieselbe Zusammensetzung wie Laurineencamphor; Biot[4]) fand aber, dass er ohne alle Wirkung auf polarisirtes Licht sei; es bliebe zu untersuchen, ob hier eine Verbindung des rechts- und linksdrehenden Camphors vorliegt. *Fe.*

Camphor von Baras / Camphor von Borneo } syn. Borneocamphor (s. Bd. II, 2, S. 285).

Camphor, flüssiger s. unter Camphoröl (S. 710).

Camphor, künstlicher, syn. Chlorwasserstoff-Terpentinöl s. unter Terpentinöl.

Camphoräther s. camphorsaures Aethyloxyd unter camphorsaure Salze.

Camphoräthylsäure, syn. Aethercamphorsäure (s. Bd. I, S. 216).

Camphoramid, Camphamid. Das primäre Amid der Camphorsäure; ein Diamid, $C_{20}H_{18}N_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Wenn man Camphorsäureanhydrid in einem Strom von trockenem Ammoniakgas destillirt, so bildet sich eine gelbliche zu einer durchsichtigen Masse erstarrende Flüssigkeit; sie ward von Malaguti dargestellt, aber nicht näher untersucht; nach Berzelius' Ansicht ist sie das eigentliche Camphamid.

Eine Auflösung von wasserfreier Camphorsäure in absolutem Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und abgedampft, giebt eine syrupartige in Wasser unlösliche Masse, die Laurent[5]) als Camphoramid ansieht. Salzsäure zersetzt diesen Körper selbst beim Erwärmen nicht; beim Erhitzen mit Kali geht er aber unter Entwickelung von Ammoniak in camphorsaures Ammoniak über. *Fe.*

Camphoraminsäure, Camphoramsäure von Laurent,

---

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XIII, p. 241; Compt. rend. T. XXXVII, p. 166. — [4]) Compt. rend. T. XV, p. 710. — [5]) Rév. scient. T. X, p. 123; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 314.

Campheramsäure, Camphaminsäure von Berzelius; anomales saures camphorsaures Ammoniak von Malaguti. Die Aminsäure der Camphorsäure ist von Malaguti [1]) zuerst dargestellt, Laurent [2]) erkannte zuerst die Constitution dieser Säure. Zusammensetzung: $C_{20}H_{17}NO_6 = HO \,.\, C_{20}H_{16}NO_5$; nach Gerhardt's Schreibweise: $N \,.\, (C_{20}H_{14}O_4) \left.\begin{matrix} H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Die Säure enthält die Elemente des sauren camphorsauren Ammoniaks minus 2 Aeq. Wasser:



$$C_{20}H_{17}NO_6 = NH_4O \,.\, HO \,.\, C_{20}H_{14}O_6 - 2HO.$$

Die Camphoraminsäure bildet sich, wenn eine Lösung von Camphorsäureanhydrid in absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, die gesättigte Lösung dann in ganz gelinder Wärme abgedampft, der Rückstand, camphoraminsaures Ammoniumoxyd, in Wasser gelöst und in verdünnter Lösung mit Salzsäure übersättigt wird, worauf man die Lösung an der Luft bei ganz gelinder Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen lässt, wonach sich die Säure in grossen regelmässigen Krystallen ausscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt werden. Es ist wesentlich, die Lösung von camphoraminsaurem Ammoniak nur ganz verdünnt mit Salzsäure zu zersetzen, weil sich sonst nur ein saurer Syrup abscheidet.

Die Camphoraminsäure krystallisirt aus der weingeistigen Lösung leicht in grossen durchsichtigen regelmässigen Krystallen, gerade rectanguläre Säulen mit den Flächen: $\infty\breve{P}\infty \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty$ mit ∞P und P.; mit den Winkeln $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 114^0\,30'$; $\breve{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 122^0\,45'$; $\breve{P}\infty : P = 155^0$; $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 131^0\,40'$. Beim raschen Erkalten einer heissen wässerigen Lösung wird die Camphoraminsäure in rhomboëdrischen Krystallen erhalten; unter dem Mikroskop sieht man hierbei reine Rhomben entstehen, die sich allmälig in der Richtung der kleinen Diagonale verlängern, wobei die spitzen Winkel stumpfer werden. Die Krystalle der Camphoraminsäure sind farblos und durchsichtig, wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich; in Weingeist lösen sie sich in reichlicher Menge. Wenn man ein wenig der Säure auf einer Glasplatte vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt beim Erkalten ein Theil der unveränderten Säure in rhomboëdrischen Krystallen, während der andere Theil langsam zu einer durchsichtigen glasartigen Masse erstarrt; dieser Theil ist, wie es scheint, unter Wasserverlust in Camphorimid übergegangen. Dieses Imid bildet sich durch Erhitzen der Camphoraminsäure auf 150^0 bis 160^0 C., oder durch trockene Destillation derselben.

Die Camphoraminsäure bildet mit Basen die camphoraminsauren oder camphaminsauren Salze; die Säure sättigt die reinen Basen und die kohlensauren Salze. Die camphoraminsauren Alkalien sind in Wasser löslich, fällen nicht die Lösungen der Blei-, Silber- und Kupfersalze, und unterscheiden sich dadurch von den camphorsauren Salzen. Aus verdünnten Lösungen der camphoraminsauren Salze scheidet Salzsäure die Camphoraminsäure unverändert ab; wird dagegen eine concentrirte und heisse Lösung von camphoraminsaurem Ammoniak mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine dicke klebrige Masse ab, welche erst nach längerer Zeit erhärtet, nach dem Auflösen in wasserhaltendem

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIV, p. 162. — [2]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1845, p. 141; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 326.

Alkohol jedoch wieder krystallisirt; die zähe Masse enthält wohl ein Zersetzungsproduct der Camphoraminsäure, vielleicht Camphorimid.

Camphoraminsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.C_{20}H_{16}NO_5 + 2HO$. Dieses Salz, welches von Malaguti zuerst dargestellt wurde, hat dieselbe procentige Zusammensetzung wie das camphorsaure Ammoniumoxyd, $2NH_4O.C_{20}H_{14}O_6$; die empirische Formel beider ist $C_{20}H_{22}N_2O_8$; das camphoraminsaure Ammoniak fällt aber nicht, wie das camphorsaure Ammoniak, Blei-, Silber- und Kupfersalze; Malaguti hielt das camphoraminsaure Salz deshalb für ein dem gewöhnlichen camphorsauren isomeres Salz, für ein anomales neutrales camphorsaures Ammoniak; Laurent erkannte die Constitution des neuen Ammoniaksalzes.

Das camphoraminsaure Ammoniak wird dargestellt, indem man wasserfreie Camphorsäure bis zur Sättigung oder selbst im Ueberschuss in siedenden wasserfreien Alkohol bringt und sodann in die Lösung Ammoniakgas leitet. Beim längeren Stehen der Lösung an einem kühlen Orte scheidet sich das Salz in Krystallen ab. Dasselbe Salz bildet sich auch beim Auflösen von wasserfreier Camphorsäure in kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak beim langsamen Verdampfen der Lösung zur Syrupsdicke, worauf die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Es schmeckt etwas bitter und säuerlich, löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, und schmilzt bei 100° C.

Camphoraminsaures Bleioxyd: $PbO.C_{20}H_{16}NO_5$. Wenn in eine siedende alkoholische Lösung von camphoraminsaurem Ammoniumoxyd eine siedende weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird, so dass ein Theil des ersten Salzes noch unzersetzt bleibt, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit kleine Nadeln von camphoraminsaurem Bleioxyd ab, die mit wenig starkem Alkohol abgewaschen werden. Das Salz lässt sich jedoch nicht leicht rein auswaschen, da es auch in Alkohol ziemlich löslich ist, jedoch weniger als in Wasser.

Camphoraminsaures Silberoxyd: $AgO.C_{20}H_{16}NO_5$. Das Salz wird, wie das Bleisalz, durch Mischen der weingeistigen Lösungen von camphoraminsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt; der sich bildende Niederschlag erscheint gallertartig. Die Masse besteht aus langen feinen in einander gewebten mikroskopischen Nadeln.

Fe.

Camphorbromür ist das Product der Einwirkung von Brom auf Camphor genannt (s. S. 701).

Camphoresin nennt Claus das nicht flüchtige Product der Einwirkung von Jod auf Camphor in der Hitze (s. unter Camphor, S. 703).

Camphorid, nach Trommsdorff syn. für Stearopten.

Camphorimid, Camphimid, Dicamphorimid. Das secundäre Amid der Camphorsäure, von Laurent [1]) entdeckt. Formel: $C_{20}H_{15}NO_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H\end{matrix}\right\}N$; es enthält die Elemente des sauren camphorsauren Ammoniaks ($NH_4O.HO.C_{20}H_{14}O_6$) minus 4 Aeq. Wasser.

---

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1845, p. 147.

Das Camphimid bildet sich beim Schmelzen von Camphoraminsäure, indem diese Wasser verliert; oder auch wenn camphoraminsaures Ammoniak auf 150° bis 160° C. erhitzt oder destillirt wird, wobei gleichzeitig Ammoniak und Wasser frei werden. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure oder des Ammoniaksalzes wird das Camphimid als eine farblose durchsichtige Masse erhalten, die beim Erkalten ohne zu krystallisiren glasähnlich erstarrt. Um dieselbe zu reinigen, wird sie in siedendem Weingeist gelöst, woraus sie beim Erkalten krystallisirt. Das Camphimid ist farblos, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in langen geschobenen sechsseitigen Blättchen; aus einer siedend gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich beim schnellen Erkalten in farrnkrautartigen mikroskopischen Krystallen aus. Beim Verdampfen einer Lösung in wässerigem Weingeist bleibt das Camphimid in Form einer gummiähnlichen durchsichtigen Masse zurück, die erst nach einiger Zeit zu einer undurchsichtigen warzenähnlichen Masse erstarrt.

Das Camphimid lässt sich bei höherer Temperatur unzersetzt überdestilliren, wobei sich ein Theil des Dampfes als ein weisses Pulver niederschlägt, welches unter dem Mikroskop auch farrnkrautähnliche Nadeln zeigt.

Das Camphimid löst sich bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure, bei Zusatz von Wasser scheidet es sich als eine weisse krystallinische Masse ab, die aus mikroskopischen sechsseitigen Prismen besteht. Wird die weingeistige Lösung des Camphimids mit Kali gekocht, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von camphorsaurem Kali. *Fe.*

Camphorin, camphorsaures Lipyloxyd. Beim Erhitzen von Camphorsäure mit Glycerin auf 200° C. bildet sich in geringer Menge eine Glycerylverbindung beider, es ist ein neutraler Körper, zähe wie Terpentin, löslich in Aether; durch Bleioxyd wird er zersetzt (Berthelot[1]).

Camphorkreosot s. unter Camphor S. 702.

Camphormethyläther, syn. camphorsaures Methyloxyd (s. S. 721).

Camphormethylsäure, Camphormethylensäure, Camphormethylweinsäure s. saures camphorsaures Methyloxyd S. 721.

Camphoröl, officinelles, *Oleum camphoratum*, heisst in den Apotheken eine Lösung von Camphor (1 Thl.) in fettem Oel, Olivenöl u. dergl. (etwa 7 Thle.); die Lösung des Camphors erfolgt leicht schon in der Kälte, besonders wenn er zuvor verkleinert war.

Camphoröl, natürliches, flüssiger Camphor, *Camphor-oil.* Neben dem festen Camphor findet sich ein flüssiges Oel sowohl in dem *Dryobalanops camphora*, der den Borneocamphor giebt, wie in *Laurus camphora*, von dem der Japancamphor stammt; beide Oele sind aber nicht identisch.

Borneen, flüssiger Borneocamphor. Das Oel von *Dryo-*

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 294.

balanops camphora ist schon früher als Borneen (Bd. II. 2. S. 283) angeführt, dort aber hauptsächlich der durch Zersetzung des Borneocamphors erhaltene Kohlenwasserstoff beschrieben. Wir geben nachstehend die Resultate einer Untersuchung von Lallemand [1]) über das natürliche Oel, welches von Dr. Jungham auf Sumatra gesammelt und durch Auskochen der verschiedenen Theile des Baumes mit Wasser erhalten war; es wird sonst auch wohl durch freiwilliges Ausfliessen erhalten, indem man in die Bäume, besonders am untern Ende des Stammes, Einschnitte macht.

Das rohe Oel ist zähflüssig, röthlich, von starkem balsamischen Geruch und leichter als Wasser; es wirkt rechtsdrehend auf das polarisirte Licht, und zwar ist das Rotationsvermögen $[\alpha]_r = + 7^0$ (Lallemand). Das Oel ist ein Gemenge verschiedener Körper; das durch Auskochen gewonnene Oel enthielt kein Borneol; das durch Ausfliessen gesammelte Oel soll dagegen Borneocamphor gelöst enthalten. Das Oel enthielt mehrere flüchtige Kohlenwasserstoffe, und ein nicht flüchtiges sauerstoffhaltendes Harz.

Beim Erhitzen des Oels fängt es bei 180° C. an zu sieden, es geht eine geringe Menge flüchtiges Oel (A) über, der Siedepunkt steigt aber schnell auf etwa 250° C., und von hier bis gegen 270° C. geht eine grössere Menge Oel (B) über; nach und nach steigt der Siedepunkt auf 300° C., wobei das Harz zurückbleibt.

Durch Rectificiren und Fractioniren des Destillats wird aus dem Oel A ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, erhalten, der bei 180° bis 190° C. siedet, leichtflüssig und starkriechend ist, ein specifisches Gewicht von 0,866 bei 15° C. hat; der flüchtigste Theil des Oels hat ein Rotationsvermögen für die Uebergangsfarbe $[\alpha] = + 13^0$; das weniger flüchtige Oel wirkt weniger stark polarisirend. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt sich der Kohlenwasserstoff, mit Chlorwasserstoff giebt er eine flüssige Verbindung, aus der aber durch Behandlung mit Salpetersäure ein fester Körper $C_{20}H_{17}Cl$ erhalten wird, welcher wie der Kohlenwasserstoff selbst rechts dreht.

Das weniger flüssige Oel B ist zähe, hat ein specif. Gewicht von 0,90 bis 0,92 bei 20° C., löst sich wenig in Alkohol; es oxydirt sich leicht an der Luft, und nimmt dann einen balsamischen Geruch an; es ist ein Gemenge verschieden flüchtiger isomerer Kohlenwasserstoffe, $C_{20}H_{16}$; bei 255° C. fängt es an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber bald auf 270° C., ein grosser Theil destillirt bei etwa 260° C. über; das Polarisationsvermögen zeigt sich bei dem Destillat sehr verschieden, das bei 255° C. übergehende Oel hat ein Drehungsvermögen für 100 Millim. Länge $= - 3^0$, mit steigendem Siedepunkt nimmt dieses ab und geht in rechts über, so dass das Rotationsvermögen des bei 265° C. siedenden Oels $= + 9^0$ ist; von hier an nimmt es wieder ab, und das bei 280° C. siedende Oel ist optisch unwirksam. Dass man es hier mit einem Gemenge optisch verschiedener Substanzen zu thun hat, geht auch daraus hervor, dass ein Destillat, dessen Rotationsvermögen für eine Länge von 168^{mm} $+ 8^0$ war, an Alkohol ein Oel abgab, das, mit Wasser daraus gefällt, eine Ablenkung $- 4^0$ zeigte, während das Rotationsvermögen des von Alkohol nicht gelösten Oels jetzt $+ 10^0$ war.

Das Oel B erhitzt sich stark mit wenig Schwefelsäure, mit Salzsäure erhitzt es sich und färbt sich weinroth, die Verbindung ist zuerst

[1]) Annal. de chim et de phys. [3.] T. LVII, p. 405.

flüssig, in einigen Tagen wird ein Theil fest und krystallinisch; durch Umkrystallisiren aus ätherhaltendem Alkohol erhält man eine Verbindung $C_{30}H_{26}Cl_2$ ($C_{30}H_{24} . 2HCl$) in schönen glänzenden Krystallen, die sich wenig in Alkohol, aber leicht in Aether lösen; die Lösung polarisirt stark links, und zwar auch, wenn die Verbindung mit rechtsdrehendem Kohlenwasserstoff dargestellt war; der aus dieser Verbindung abgeschiedene Kohlenwasserstoff zeigte auch unter allen Umständen eine Ablenkung nach links.

Die krystallisirte Chlorwasserstoffverbindung schmilzt bei 125° C., bei 175° C. wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt.

Durch Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, sowie durch alkoholische Kalilösung wird die Chlorwasserstoffverbindung leicht zersetzt unter Abscheidung von Kohlenwasserstoff, der alle chemischen Eigenschaften des ursprünglichen Oels zeigt.

Die neben der krystallisirten entstehende flüssige Verbindung des Oels mit Chlorwasserstoff giebt bei Zersetzung durch Kali auch ein linksdrehendes Oel.

Das bei der Destillation des Camphoröls zurückbleibende neutrale Harz ist eine braunroth gefärbte Masse, es wird bei 100° C. weich, schmilzt bei höherer Temperatur; es löst sich leichter in Aether als in Alkohol; beim Lösen in Alkohol bleiben Unreinigkeiten zurück und es giebt eine farblose Lösung; das Harz hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O$; seine Lösung in ätherhaltendem Alkohol polarisirt rechts; es verbindet sich nicht mit Basen.

Flüssiger Laurineencamphor[1]), Camphoröl von *Laurus camphora*. Dieses Oel stammt nach Martius von *Laurus comphora*; nach de Vriese findet es sich in allen Theilen des Baumes, am meisten in den jungen Zweigen und Blättern. Man erhält es theils durch Einschnitte, theils durch Auskochen; nach einigen Angaben sollen hauptsächlich die jüngeren Bäume flüssigen, die älteren festen Camphor enthalten.

Die Untersuchungen von Martius und Ricker und von Lallemand über Lauruscamphoröl haben abweichende Resultate gegeben.

Martius erhielt als Camphoröl ein dickflüssiges Oel von eigenthümlichem camphorartigen dem Cajeputöl ähnlichen Geruch, sein specif. Gewicht bei 18° C. = 0,945; das Oel macht auf Papier einen Fettfleck, der beim Liegen an der Luft wieder verschwindet; beim Verdunsten des Oels bleibt fester Camphor zurück. Bei wiederholter Destillation des Oels, wobei immer nur der flüchtigere Theil aufgefangen wurde, blieb ein Rückstand, während das Destillat farblos war, dünnflüssig und stark lichtbrechend; es riecht ähnlich wie Camphor und Cajeputöl, sein specif. Gewicht ist 0,910, seine Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O$; es verdunstet an der Luft unter Zurücklassung einer klebrigen Masse, es siedet über 100° C., es ist unlöslich in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol, Aether, ätherischen oder fetten Oelen in allen Verhältnissen, sowie mit Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure, es löst Jod, Phosphor und Schwefel und giebt mit gepulvertem Copal eine gallertartige Masse.

---

[1]) Martius und Ricker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 64. — Mulder, Ebendas. Bd. XXXI, S. 71; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 106. — Lallemand, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVII, p. 411.

Mit Chlorwasserstoff erhielt Martius eine neutrale butterartige wachsgelbe schwere Verbindung, die in Wasser unlöslich ist, sich mit Alkohol mischt und durch trockene Destillation zersetzt wird.

Mit Salpetersäure längere Zeit digerirt gab das Camphoröl Laurineen-Camphor.

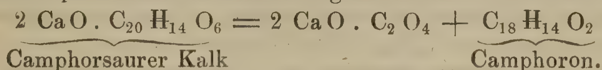
Ein von Pelouze untersuchtes Camphoröl enthielt nur einige Procent Harz neben einem Kohlenwasserstoff; ähnliche Resultate fand Mulder. Letzterer sowie Gerhardt[1]) sind daher der Ansicht, dass Martius' Camphoröl ein Gemenge des Kohlenwasserstoffs, $C_{20}H_{16}$, mit Camphor, $C_{20}H_{16}O_2$, sei, ein merkwürdiger Zufall allerdings ist es dann, dass gerade gleiche Aequivalente vorhanden waren.

Das von Lallemand untersuchte Camphoröl war sehr flüssig, wenig gefärbt, roch stark nach Camphor, und zeigte eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls nach rechts. Beim Erhitzen fängt es an bei 180° C. zu sieden, der Siedepunkt steigt zwar schnell bis auf 205° C., bei welcher Temperatur der grösste Theil übergeht; dieser Theil des Destillats wird beim Erkalten fest und besteht fast ganz aus reinem Japancamphor, der auch in optischer Beziehung sich dem gewöhnlichen Camphor gleich verhält.

Das bei 180° C. erhaltene Destillat giebt bei wiederholter Rectification einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, der aber noch immer Camphor zurückhält; sein Drehungsvermögen beträgt etwas über + 48°; dieser Kohlenwasserstoff zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem isomeren Citronenöl, er giebt mit Chlorwasserstoffgas eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich ein Mal eine krystallisirte Verbindung $C_{20}H_{18}Cl_2$ bildete, die im reinen Zustande perlmutterglänzende, bei 42° C. schmelzende Blättchen giebt.

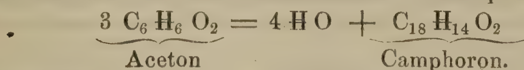
Fe.

Camphoron, Phoron von Gerhardt, Camphoryl von Laurent. Das Keton der Camphorsäure. Formel: $C_{18}H_{14}O_2$. Das Camphoron ist zuerst von Laurent[2]) als Zersetzungsproduct des camphorsauren Kalks erhalten, aber nur in unreinem Zustande, er gab ihm die Formel $C_{20}H_{14}O_2$; Gerhardt und Liès-Bodart[3]) stellten es rein dar und untersuchten den Körper genauer; Liès-Bodart[4]) erhielt dann bei einer späteren Untersuchung das Phoron bei der trockenen Destillation des wenig Aepfelsäure enthaltenden Saftes reifer Vogelbeeren mit Kalk, doch konnte er es hier nicht immer erhalten; dagegen fand er es in den Producten der trockenen Destillation von Krümelzuckersyrup mit Kalk. Fittig[5]) fand es in den Producten der trockenen Destillation von Aceton mit Aetzkalk. Die Bildung des Camphorons aus camphorsauren Kalk ist die gewöhnliche der Ketone:



$$\underbrace{2\,CaO\,.\,C_{20}H_{14}O_6}_{\text{Camphorsaurer Kalk}} = 2\,CaO\,.\,C_2O_4 + \underbrace{C_{18}H_{14}O_2}_{\text{Camphoron.}}$$

Das Aceton enthält die Elemente des Phorons plus Wasser,



$$\underbrace{3\,C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} = 4\,HO + \underbrace{C_{18}H_{14}O_2}_{\text{Camphoron.}}$$

---

[1]) Traité de chim. organ. T. III, p. 691. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 329. — [3]) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent. 1849, p. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 293; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 312. — [4]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIII, p. 394; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 352. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 33; Bd. CXII, S. 311; Jahresbericht 1859, S. 344.

Es entstehen aus dem Aceton gleichzeitig so viel andere Verbindungen, dass es schwierig ist das Phoron rein zu erhalten.

Zur Darstellung von Phoron wird camphorsaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen; es ist zweckmässig, hier nur kleine Quantitäten des Kalksalzes auf ein Mal anzuwenden, es geht ein gelbes oder braunes Oel über, während kohlensaurer Kalk im Rückstand bleibt. Das Oel wird durch fractionirte Destillation gereinigt, hierbei fängt es schon bei 60° C. an zu sieden, und der Siedepunkt steigt über 270° C., wo noch ein beim Erkalten erhärtender Rückstand in der Retorte bleibt.

Das Phoron wird in ähnlicher Weise durch trockene Destillation aus Zuckersyrup und Kalk dargestellt (Liès-Bodart), oder aus einem Gemenge von Aceton und Kalk, die längere Zeit mit einander in Berührung bleiben; in beiden Fällen finden sich im Destillat noch andere, namentlich leichter flüchtige Producte als das Phoron, die von diesem durch fractionirte Destillation getrennt werden; Liès-Bodart erhielt bei Anwendung von Zucker namentlich zugleich ein bei 86° C. siedendes Oel von der Zusammensetzung des Metacetons, $C_{18}H_{15}O_3$ (das durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure ein Oel von der Zusammensetzung des Camphorons, $C_{18}H_{14}O_2$, gab), während bei 208° C. das Phoron überging; Fittig erhielt aus dem Aceton zugleich das bei 131° C. siedende Mesityloxyd, $C_{12}H_{10}O_2$, und bei 200° bis 205° C. ging Camphoron über. Durch wiederholte Destillation ist der Körper zu reinigen.

Das Camphoron ist gelblich, färbt sich an der Luft rasch dunkler, es riecht nach Pfeffermünz, hat bei 12° C. ein specifisches Gewicht von 0,939 (aus camphorsaurem Kalk) oder 0,932 (aus Aceton, Fittig), hat einen constanten Siedepunkt bei 208° C. (Gerhardt), das specifische Gewicht des Dampfes ist bei 262° C. zu 4,98 gefunden, was einer Verdichtung auf 4 Vol. entspricht. Es löst sich mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, Wasser fällt es grösstentheils wieder aus der Lösung. Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein und verwandelt es in einen harzartigen Körper, zugleich bildet sich Oxalsäure. Wasserfreie Phosphorsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Camphoron ein, bei erhöhter Temperatur findet eine rasche Einwirkung statt, es entsteht durch Wasserentziehung Cumol, $C_{18}H_{12}$ (nicht das isomere Mesitylen), das bei der fractionirten Destillation unter 170° C. als farbloses Oel überdestillirt, während ein kohliger Rückstand in der Retorte bleibt.

Phosphorchlorid verwandelt es in ein chlorhaltiges Oel, $C_{18}H_{13}Cl$, das leichter ist als Wasser, sich nicht darin, aber leicht in Alkohol löst; es siedet bei 175° C. Die alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, gab eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich $C_{18}H_{15}N . HCl$ (Liès-Bodart).

Mit Kalium erhitzt, entwickelt das Camphoron Wasserstoff und es entsteht eine Verbindung, wahrscheinlich $KO . C_{18}H_{13}O$; das Camphoron wäre dann ein Alkohol, dessen Kohlenwasserstoff das Cumol ($C_{18}H_{12}$) wäre.

Mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kalk erwärmt sich das Camphoron und es findet, wie es scheint, eine Verbindung statt; bei 220° C. zeigt sich noch kein flüchtiges Product; bei 240° C. geht ein farbloses wahrscheinlich von Camphoron verschiedenes aber nicht näher untersuchtes Oel über, während ein harzartiger Körper bei dem Alkali zurückbleibt.

Das Camphoron verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien, auch nicht wie andere Acetone mit zweifach-schwefligsauren Alkalien (Limpricht[1]). *Fe.*

Camphorsäure, Camphorsäurehydrat, Camphylsäure, *Acide camphorique*, *Ac. camphique.* Eine stickstofffreie zweibasische Säure. Formel: $C_{20}H_{16}O_8 = 2HO \cdot C_{20}H_{14}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Product der Oxydation des Camphors durch Salpetersäure. Nimmt man, nach Berthelot, das Borneol als einen Alkohol an, so entspricht die Camphorsäure der Glyoxylsäure in der Aethylalkoholreihe.

Die Camphorsäure (1675) von Lemery beobachtet, aber für Camphor gehalten, ist 1785 von Kosegarten[2]) zuerst dargestellt, später von Bouillon-Lagrange[3]), Bucholz[4]), Brandes[5]), Laurent[6]), Malaguti[7]), Walter[8]) und Liebig[9]) untersucht. Aus dem Laurineen-Camphor dargestellt, dreht sie, wie dieser, den Lichtstrahl nach rechts; aus dem linksdrehenden Camphor (s. S. 705) wird eine linksdrehende Camphorsäure dargestellt, und beide Säuren mit einander gemengt, geben eine optisch indifferente Säure (s. S. 716).

Rechtsdrehende Camphorsäure. Zur Darstellung derselben erhitzt man gewöhnlichen Camphor in einer Retorte mit der zehnfachen Menge Salpetersäure, der Camphor schmilzt zuerst zu einem dunkelgelben Oel, das bei fortgesetztem Erhitzen sich nach und nach löst, während man von Zeit zu Zeit die überdestillirte Säure zurückgiesst und frische Säure zusetzt. Man dampft die saure Lösung zur Krystallisation ab, erhitzt dann die Krystalle mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Kali, so lange noch Aufbrausen stattfindet; hierbei scheidet sich meistens noch etwas unveränderter Camphor ab, der abgenommen wird; die alkalische Lösung wird dann durch Abdampfen concentrirt und mit Salpetersäure übersättigt, wodurch beim Erkalten die Camphorsäure krystallisirt; die Krystalle werden mit Wasser abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Die Camphorsäure krystallisirt in farblosen durchsichtigen Blättchen oder Nadeln von saurem hintennach bitterem Geschmack. Die Säure löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, nach Brandes löst sich 1 Thl. Säure bei 12,5° C. in 88 Thln., bei 25° C. in 70 Thln., bei 37,5° C. in 61,5 Thln., bei 50° C. in 40,7 Thln., bei 62,5° C. in 23,4 Thln., bei 82,5° C. in 17,2 Thln, bei 90° C. in 8,9 Thln., bei 96° C. in 8,6 Thln. Wasser. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, sie löst sich auch in kalter Schwefelsäure, Wasser fällt aus der Lösung wasserfreie Camphor-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 246.

[2]) Dissertatio de camphora et partibus, quae ea constituunt. Götting. 1785. — [3]) Annal. de chim. T. XXIII, p. 153; T. XXVII, p. 19 et 221. — [4]) Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IX, S. 332. — [5]) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XXXVIII, S. 269. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2,] T. LXIII, p. 207; Compt. rend. par Laurent et Gerhardt. 1845, p. 141; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 287; Bd. XXXV, S. 501. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIV, p. 151; Compt. rend. T. XLI, p. 625; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 294; Bd. LXVII, S. 277. — [8]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIV, p. 38; T. LXXV, p. 212; [3.] T. V, p. 187; T. IX, p. 177; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 59; Bd. XLVIII, S. 248. — [9]) Pogg. Annal. Bd. XX, S. 41; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 50.

säure; beim Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure bildet sich langsam bei 45°, schneller bei 60° C. unter Entwickelung von Kohlenoxydgas Camphorschwefelsäure; diese Doppelsäure bildet sich auch beim Lösen von Camphorsäure in rauchendem Vitriolöl. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure soll sich Essigsäure bilden. Mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195° C. erhitzt, bildet die Camphorsäure Kohlenoxyd, ein bei 121° C. und ein bei 250° C. siedendes Oel. Das flüchtigere Oel zeigt die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}$ (danach isomer mit Campholen, dessen Siedepunkt aber zu 135° C. angegeben ist, s. S. 696), es ist farblos, riecht angenehm, etwas terpentinartig, und hat ein specif. Gewicht von 0,793 bei 25° C.; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 4,29. Das bei 250° C. siedende Oel von noch nicht ermittelter Zusammensetzung ist blassgelb, riecht gewürzhaft, von 0,889 specif. Gewicht bei 21° C. (Gille).

Mit Phosphorperchlorid erhitzt giebt die Camphorsäure Anhydrid neben Salzsäure und Chlorphosphorsäure. Kalium und Natrium zersetzen die Säure erst bei hoher Temperatur, und dann unter Abscheidung von Kohle. — Mit Glycerin erhitzt giebt es Camphorin (s. d. S. 710). Mit Schwefelsäure und Alkohol oder Holzgeist erhitzt bildet Camphorsäure die Aethyl- oder Methylcamphorsäure (s. d. S. 719 u. 721).

Die Lösung der Camphorsäure lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, das molekulare Drehungsvermögen ist + 38°,875, durch Sättigen mit Alkali wird das Polarisationsvermögen sehr vermindert, durch Zusatz von Säure vollständig wieder hergestellt (Bouchardat[1]).

Die Camphorsäure schmilzt bei 170° C. ohne an Gewicht zur verlieren, bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und wasserfreie Säure, welche sich verflüchtigt, während eine geringe Menge Kohle zurückbleibt. An der Luft erhitzt verbrennt sie mit heller Flamme. Die reine Camphorsäure löst sich in concentrirter Salpetersäure ohne Zersetzung.

Linksdrehende Camphorsäure. Beim Kochen des linksdrehenden Camphors (aus *Matricaria Parthenium* s. S. 707) mit Salpetersäure wird Camphorsäure erhalten, die in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften, Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Spaltbarkeit u. s. w. mit der rechtsdrehenden Säure vollkommen übereinstimmt, nur dreht sie den polarisirten Lichtstrahl gerade so stark links, wie jene rechts, so zwar, dass wenn man gleiche Gewichtstheile beider optisch verschiedenen Säuren mengt, die Lösung jetzt gegen polarisirtes Licht vollkommen indifferent ist. Man kann daher in dieser Lösung eine optisch unwirksame Camphorsäure annehmen (Chautard[2]). Diese letztere verhält sich den beiden wirksamen Camphorsäuren, der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Säure, gegenüber also genau wie Traubensäure zu den beiden Weinsäuren; der Vorschlag, sie deshalb Trauben-Camphorsäure *Acide racémique-camphorique* zu nennen, scheint dennoch wenig passend.

Das Camphorsäurehydrat (während zwei Tagen 12 Gramm) konnte ohne allen Nachtheil innerlich genommen werden, es ging unverändert

---

[1]) Compt. rend. T. XXVIII, p. 319. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 168. — [2]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 166; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 139; Pharm. Centralbl. 1853, S. 636.

in den Harn über; Camphorsäureanhydrid war dabei in Hydrat umgewandelt (Bertagnini[1]). *Fe.*

Camphorsäureanhydrid, wasserfreie Camphorsäure, *Acide camphorique anhydre*, *Oxyde de camphèse* von Laurent. Formel: $C_{20}H_{14}O_6$. Dieses Anhydrid ward schon von Bouillon-Lagrange[2]) bemerkt, von Laurent[3]) und Malaguti[4]) näher untersucht; es bildet sich bei der trockenen Destillation des Camphorsäurehydrats und des camphorsauren Bleioxyds, wie der Aethercamphorsäure und der Methyläthercamphorsäure, so wie bei Einwirkung von Schwefelsäure (Walter), oder von Phosphorperchlorid (Gerhardt u. Chiozza) auf Camphorsäure.

Zu seiner Darstellung destillirt man Camphorsäurehydrat, oder das Bleisalz der Säure, oder Aethercamphorsäure, wäscht das Destillat mit kaltem absoluten Alkohol ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Oder man löst Camphorsäure in Vitriolöl und fällt die Lösung mit Wasser (Walter[5]).

Das Camphorsäureanhydrid krystallisirt in farblosen glänzenden glatten Prismen mit rhombischer Basis, von 1,194 specif. Gewicht; das Anhydrid ist nicht sauer, anfangs ist es geschmacklos, zeigt aber hintennach einen kratzenden Geschmack im Schlunde, wie Benzoësäure; beim Pulvern werden die Krystalle elektrisch.

Die wasserfreie Säure löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, beim Erkalten der Lösung scheidet das Anhydrid sich wieder in kleinen weissen Krystallen ab. In kaltem Alkohol löst es sich leichter als in Wasser, in siedendem Alkohol in grosser Menge, und beim Erkalten scheidet es sich hieraus in sehr langen Krystallen ab. Das Anhydrid fängt schon bei 130° C. an in weissen Krystallen zu sublimiren; es schmilzt erst bei 217° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet über 270° C., wobei es sich ohne Rückhalt verflüchtigt.

Die wasserfreie Camphorsäure kann mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht werden, ohne Hydrat zu bilden; bei lange fortgesetztem Kochen geht sie vollständig in Camphorsäurehydrat über, rasch bei Gegenwart von Alkalien.

Das Anhydrid absorbirt nicht das trockene Ammoniakgas, in einem Strome desselben destillirt giebt es eine gelbliche Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden Masse, wahrscheinlich Camphoramid (s. d. S. 707), erstarrt, mit reinem wässerigen oder alkoholischem Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt, bildet sich Camphaminsäure; mit Anilin giebt es Camphoranil und Camphoranilidsäure; mit concentrirter wie mit wasserfreier Schwefelsäure giebt es in der Wärme unter Entwickelung von Kohlenoxyd Camphorschwefelsäure (s. d. S. 722), kaltes Schwefelsäurehydrat löst das Anhydrid unverändert; beim Zusatz von Wasser fällt es unzersetzt nieder.

Die alkoholische Lösung von wasserfreier Camphorsäure fällt nicht die Lösungen von Blei- Kupfer- und Silberoxydsalz, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak; doch verbindet sie sich mit einigen Basen und

---

[1]) Cimento, T. I, p. 36; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 248.

[2]) Annal. de chim. (1799) T. XXIII, p. 153. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 207; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 135. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIV, p. 151; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 41. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 177.

bildet Verbindungen, die man früher zum Theil als eigenthümliche Salze von den camphorsauren Salzen verschieden, aber mit ihnen isomer, ansah, so das Kalisalz, das Kalksalz u. a. (s. d. Art.) Die Unterschiede sind aber zum Theil nicht wesentlich, zum Theil ist die Zusammensetzung nicht festgestellt; die von Malaguti als Ammoniaksalz der wasserfreien Camphorsäure bezeichnete Verbindung ergab sich bei späteren Untersuchungen als ein camphoraminsaures Salz (s. d. Art.).

Camphorsaure Salze[1]) *Camphorates.* Die Camphorsäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt die kohlensauren Salze, die Salze sind neutral: $2\,RO.C_{20}H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\ H.R_2\end{matrix}\right\} O_4$, oder sauer: $RO.HO.C_{20}H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\ H.R\end{matrix}\right\} O_4$; von den letzteren sind bis jetzt wenige untersucht. Die camphorsauren Salze der reinen und erdigen Alkalien sind in Wasser löslich, die Erdalkalisalze leicht krystallisirbar; die meisten anderen Salze sind wenig in Wasser löslich, und die Salze der Alkalien fällen daher die Kupfer-, Eisen-, Blei-, Silberoxydsalze u. a. m. Die löslichen Salze sind geruchlos, schmecken aber bitter. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure scheiden aus den Salzen die Camphorsäure ab. Beim Erhitzen von camphorsaurem Alkali mit Trichloracetyloxybichlorid oder Perchloräther (s. d. Art. Bd. I, S. 126) bilden sich wasserfreie Camphorsäure, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, Kohlensäure und brennbare Gase, während kohlensaures Salz und Chlormetall im Rückstand bleiben. Bei der trockenen Destillation von camphorsaurem Kalk entsteht Camphoron (s. d. Art. S. 713 u. S. 721).

Camphorsaures Aethyloxyd, neutrales, Camphoräther, $2\,C_4H_5O.C_{20}H_{14}O_6$, bildet sich neben Camphorsäureanhydrid bei der trockenen Destillation der Aethercamphorsäure (s. Bd. I, S. 216). Wird das Destillat mit Alkohol ausgekocht, so scheiden sich beim Erkalten und beim Verdampfen Krystalle von wasserfreier Camphorsäure ab; aus der hierbei bleibenden Mutterlauge wird auf Zusatz von Wasser der neutrale Camphoräther als ein schwerer ölartiger Körper erhalten; durch Waschen mit alkalischem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium, Rectificiren und Trocknen im Vacuum wird der Aether rein erhalten. Das reine camphorsaure Aethyloxyd ist ein gelbliches Oel von starkem eigenthümlichen Geruch und unangenehmen bitterm Geschmack, von 1,029 specif. Gewicht bei 16°C., es ist neutral, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, es siedet bei 285° bis 287° C. Der Geruch des Dampfes ist unerträglich ekelkaft; bei der Destillation zersetzt sich ein kleiner Theil; es lässt sich schwer entzünden und brennt mit russender Flamme.

Eine concentrirte wässerige Kalilösung zersetzt den Aether beim Kochen langsam; Salzsäure und Salpetersäure wirken auch in der Hitze nicht zersetzend auf ihn ein; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte ohne Zersetzung, auf Zusatz von Wasser scheidet er sich unverändert ab; beim Erhitzen mit der Säure wird er zersetzt, aber es scheidet sich dabei weder Kohle noch schweflige Säure ab.

Ammoniakgas, Jod und Brom lösen sich in Camphoräther in reich-

---

[1]) Es sind bis jetzt nur die Salze der rechtsdrehenden Camphorsäure untersucht.

licher Menge, ohne ihn zu zersetzen; Chlor zersetzt ihn leicht, die Masse erhitzt sich, es entweicht reichlich Salzsäure und es entsteht eine gelbliche Masse, in welcher

Camphorsaurer Bichloräther, Bichlorcamphoräther, $C_{20}H_{20}Cl_4O = (C_4H_3Cl_2O)_2 . C_{20}H_{14}O_6$ enthalten ist; beim Waschen der Masse mit alkalischem Wasser, dann mit schwachem Alkohol, Auflösen des Rückstandes in absolutem Alkohol und Verdampfen im Vacuum bleibt der Chlorcamphoräther als eine farblose dicke ölartige neutrale Flüssigkeit zurück, von angenehmem aromatischen Geruch und anhaltendem bitteren Geschmack, sein spec. Gewicht ist 1,386 bei 14°C.; er ist löslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen wird er flüssiger, zersetzt sich dabei vor dem Sieden und zeigt auch keinen constanten Siedepunkt; mit wässeriger Kalilösung zersetzt er sich langsam, mit alkoholischer schneller, und bildet dann Chlorkalium neben camphorsaurem und essigsaurem Salz.

Camphorsaures Aethyloxyd, saures, syn. Aethercamphorsäure (s. d. Art. Bd. I, S. 216).

Camphorsaures Ammoniak, anomales neutrales, ist das dem gleichfolgenden Ammoniumsalz isomere camphoraminsaure Ammoniumoxyd (s. S. 709.)

Camphorsaures Ammoniumoxyd, neutrales, $2\,NH_4O . C_{20}H_{14}O_6$, wird erhalten durch gelindes Erwärmen von Camphorsäurehydrat in trockenem Ammoniakgas und Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks durch einen Luftstrom. Es ist ein weisses geruch- und geschmackloses Salz, in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer, verliert beim Kochen Ammoniak; beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht Wasser, Ammoniak und Anhydrid.

Camphorsaures Ammoniak, saures anomales, von Malaguti ist die Camphoraminsäure (s. d. S. 707).

Camphorsaures Ammoniumoxyd, saures: $NH_4O.HO.C_{20}H_{14}O_6 + 6aq.$ Wird eine kochende Lösung von Camphorsäure mit doppeltkohlensaurem Ammoniak nahezu gesättigt und bei gelinder Wärme verdampft, so scheidet sich das Salz in kleinen weissen Prismen ab, es schmeckt und reagirt sauer, ist leicht löslich in Wasser, verliert bei 180°C. 19 Proc. Wasser = 6 Aeq. Es schmilzt bei etwas über 100°C. Malaguti bezeichnet dieses Salz als anderthalb-saures Salz, $4\,NH_4O . 2\,HO . 3\,C_{20}H_{14}O_6$; die Analyse stimmt eben so gut zu der einfacheren Formel des zweifach-sauren Salzes.

Camphorsaurer Baryt, $2\,BaO . C_{20}H_{14}O_6 + 6$ aq., bildet Nadeln und Blättchen, die nach Brandes in 1,8 Thln. Wasser von 19°C., nach Bouillon in 600 Thln. kochendem Wasser löslich sind (vielleicht sind hier verschiedene oder unreine Salze untersucht).

Camphorsaures Bleioxyd, $2\,PbO . C_{20}H_{14}O_6$, wird durch Fällen von essigsaurem Blei mit Camphorsäurehydrat als ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Bei der trocknen Destillation zerfällt das Salz in Camphorsäureanhydrid und Bleioxyd, zugleich bildet sich eine geringe Menge Camphoron, und etwas Kohle bleibt bei dem Bleioxyd zurück (Boucsein[1]).

Camphorsaures Eisenoxyd wird durch Fällen eines camphor-

[1]) Archiv der Pharm. [2.] Bd. LXXXIII, S. 277; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1855, S. 470.

sauren Alkali mit Eisenoxydsalz erhalten als voluminöser brauner in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Camphorsaures Kali: $2\,KO.C_{20}H_{14}O_6$. Aus Camphorsäurehydrat dargestelltes Salz krystallisirt in feinen zu Gruppen vereinigten Nadeln; das aus wasserfreier Camphorsäure dargestellte krystallisirt dagegen in breiten perlmutterartigen Blättchen (Malaguti). Nach Brandes ist das Salz zerfliesslich und leicht in Wasser löslich; nach Bouillon-Lagrange und Bucholz löst es sich nur in 100 Thln. kaltem und 4 Thln. siedendem Wasser, und ist auch in Alkohol löslich. Es erscheint nach diesen so widersprechenden Angaben, dass hier verschiedene neutrale und saure Salze untersucht sind.

Camphorsaurer Kalk, neutraler, $2\,CaO\,.\,C_{20}H_{14}O_6 + 16\,aq.$ (Brandes) wird, nach Bucholz und Brandes, aus Camphorsäure und kohlensaurem Kalk erhalten, er krystallisirt in rhomboidischen Prismen ($\infty P : \infty P = 120^0$), reagirt sauer, schmeckt salzig bitterlich, löst sich in 5 Thln. kaltem Wasser, verliert in der Wärme 37,5 Proc. Krystallwasser und wird beim stärkeren Erhitzen zersetzt.

Nach Bouillon bildet der neutrale camphorsaure Kalk weisse nicht krystallinische Blätter, die neutral sind, sich nur in 200 Thln. kochendem Wasser lösen, an der Luft zerfallen und bei 100° C. 7 Proc. Wasser verlieren.

Ein von beiden etwas verschiedenes Salz ward von Laurent[1]) aus Camphorsäureanhydrid durch längeres Kochen mit Kalkmilch erhalten; filtrirt schied sich beim Abdampfen aus der concentrirten Lösung ein Salz in weissen Häutchen ab, welches 20,1 Proc. Kalk enthielt; mit Wasser gekocht, löst es sich nur nach längerem Kochen auf, aus der filtrirten Lösung scheidet sich dann beim Erkalten der abgedampften Lösung nichts mehr ab, auf Zusatz von Alkohol bildet sich aber ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in dem sich 19,7 Proc. Kalk fand; Laurent berechnet danach die Formel $3\,CaO + C_{40}H_{27}O_{11}$ (19,1 Kalk berechnet), besser würde die Formel $3\,CaO\,.\,C_{40}H_{26}O_{10}$ passen (berechnet 19,5 Kalk); danach hätte das Anhydrid $C_{20}H_{14}O_6$ noch 1 Aeq. Wasser verloren und wäre zu $C_{20}H_{13}O_5$ geworden, das Salz müsste dann $2\,CaO\,.\,C_{20}H_{13}O_5 + CaO\,.\,C_{20}H_{13}O_5$ sein. Da die Reinheit des Salzes in keiner Weise nachgewiesen ist, und da nur der Kalk bestimmt ward, so ist es doch noch erst zu bestätigen, ob das Salz wirklich die angegebene wenig wahrscheinliche Zusammensetzung hatte, und ob die Säure darin noch Camphorsäure ist, und durch Aufnahme von Wasser in Camphorsäure wieder übergeht.

Der neutrale camphorsaure Kalk wird beim Erhitzen leicht zersetzt, es bilden sich hier verschiedene Zersetzungsproducte, hauptsächlich kohlensaurer Kalk neben flüchtigen Körpern, die als braunes Oel überdestilliren, dieses Oel ist ein Gemenge verschiedener Körper; bei der Rectification fängt es bei 60° C. schon an zu sieden, der Siedepunkt steigt zuletzt bis 270° C., wobei dann der grösste Theil überdestillirt ist, aber doch noch ein beim Erkalten erhärtender Rückstand in der Retorte bleibt. Das Destillat kann durch fractionirte Rectification in Oele von verschiedener Flüchtigkeit getrennt werden; die zuerst übergehenden Oele zeigten folgende Beschaffenheit:

---

[1]) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent. 1843, p. 149.

Siedepunkt	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
60° bis 70° C.	80,3	11,8	8,9
70 „ 80	79,5	11,4	9,1
90 „ 100	81,8	10,6	7,6
100 „ 110	83,9	10,9	5,2
110 „ 120	84,4	10,5	5,1
130 „ 140	84,4	10,2	5,4.

Der grösste Theil des Oels geht bei 200° bis 210° C. über, und enthält das Keton der Camphorsäure, das Camphoron oder Phoron von Gerhardt $= C_{18}H_4O_2$, was aus dem camphorsauren Kalk ($2\,CaO . C_{20}H_{14}O_6$) durch Abscheidung von kohlensaurem Kalk entstanden ist; dieses Product entsteht am reichlichsten, wenn nur kleine Mengen von camphorsaurem Kalk auf einmal destillirt werden; es ist identisch mit dem bei Destillation von Zucker mit Kalk oder Aceton mit Kalk entstehenden Körper (s. Camphoron S. 713).

Camphorsaures Kupferoxyd, $2\,CuO . C_{20}H_{14}O_6$, wird durch Fällen von camphorsaurem Alkali mit Kupfersalz als hellgrüner Niederschlag erhalten, es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich in Ammoniak und bildet dann eine krystallisirbare Verbindung. Beim Erhitzen wird das Salz lasurblau, bei weiterem Erhitzen dunkelgrün, noch stärker erhitzt wird es endlich zersetzt.

Camphorsaure Magnesia bildet sich beim Behandeln von Camphorsäure mit überschüssiger Magnesia und Wasser. Beim Verdampfen des Filtrats scheidet sich neutrales Salz ab. Es ist krystallisirbar, enthält verschiedene Mengen Krystallwasser; nach Kemper krystallisirt ein Salz mit 15 Aeq. Krystallwasser; diese Krystalle verwittern, lösen sich in $2^1/_2$ Thln. Wasser, verlieren bei 100° C. das Wasser. Nach Brandes sind die Krystalle des wasserfreien Salzes in der Kälte in 6 Thln. Wasser und 54 Thln. absolutem Alkohol löslich.

Camphorsaures Manganoxydul wird durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in wässeriger Camphorsäure erhalten, es krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in Blättchen, die sehr leicht löslich sind.

Camphorsaures Methyloxyd, neutrales, Camphormethyläther, bildet sich wahrscheinlich bei der trockenen Destillation des sauren Salzes oder der Methylcamphorsäure.

Camphorsaures Methyloxyd, saures, Methylcamphorsäure, Camphormethylensäure, Camphormethylweinsäure[1]). Formel: $C_{22}H_{18}O_8 = HO . C_2H_3O . C_{20}H_{14}O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 \\ H . C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$. Die Methyläthercamphorsäure wird in gleicher Weise dargestellt wie die Aethercamphorsäure durch Erhitzen von 2 Thln. Camphorsäure, 4 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Schwefelsäure in einer Retorte und wiederholtes Cohobiren; es bleibt dann eine zähe dunkelbraune Flüssigkeit in der Retorte, diese wird zur Entfernung der Methylschwefelsäure mit Wasser gewaschen, der Rückstand davon wird nun in einigen Tagen in Berührung mit Wasser oder an der Luft krystallinisch; man presst die Krystalle zwischen Papier ab und kocht sie mit Wasser, wobei sich eine

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 196; T. XXXVIII, p. 483; Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1853, S. 431.

ölige auf Wasser schwimmende Flüssigkeit bildet, die nach einigen Tagen zu glänzenden durchsichtigen krystallinischen Massen von Methylcamphorsäure erstarrt, theils lange Nadeln, theils sechsseitige Blättchen bildend. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Säure in rhombischen Krystallen mit der Combination: $P . \infty P . \infty \breve{P} \infty$. Die Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 106^0 30'$; $\infty P \infty : \infty P = 126^0 45'$; $\infty \breve{P} \infty : P = 116^0 25'$ und $66^0 5'$; $P : P = 160^0 30'$; die vierseitigen Blättchen sind hemiëdrisch und zeigen die Flächen $\frac{P}{2} . 8 \breve{P} \infty$ und spaltbar perpendikulär auf $\infty \breve{P} \infty$.

Die Methylcamphorsäure ist wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; die Lösung ist sehr sauer und ihr Rotationsvermögen $[\alpha] = + 51,4^0$. Die Säure schmilzt bei 68^0 C. und bleibt auch nach dem Erkalten längere Zeit zähe; bei der trockenen Destillation bildet sich Camphorsäureanhydrid neben einer zähen Flüssigkeit, die wahrscheinlich neutrales camphorsaures Methyloxyd enthält, und im Rückstande bleibt ein wenig Kohle.

Die wässerige oder alkoholische Lösung der Methyläthercamphorsäure fällt nicht Kalkwasser oder Barytsalze, mit Barytwasser giebt sie eine schwache Trübung, die in Salpetersäure sich löst; mit essigsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd giebt sie einen krystallinischen Niederschlag, in salpetersaurem Silberoxyd bringt sie eine schwache Trübung hervor, in Berührung mit Silberoxyd reducirt sich dieses.

Camphorsaures Natron bildet, nach Bouillon, durchscheinende undeutliche Prismen, die in 200 Thln. kaltem und 8 Thln. kochendem Wasser sich lösen und auch in Alkokol löslich sind; nach Brandes krystallisirt das Salz ($2 NaO . C_{20} H_{14} O_6 +$ aq.) in Nadeln oder blumenkohlartigen Massen, zerfliesst an der Luft und löst sich in 80 Thln. Alkohol.

Camphorsaures Platinoxyd soll durch Fällen von Platinchlorid mit camphorsaurem Natron als ein weisser Niederschlag erhalten werden.

Camphorsaurer Strontian ist ein krystallisirbares Salz, leichter löslich als das Barytsalz.

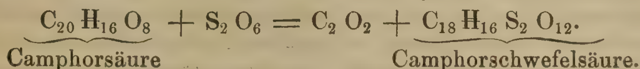
Camphorsaure Thonerde ist ein weisses Salz von saurem zusammenziehenden Geschmack, es löst sich in 200 Thln. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, ist auch in kochendem Alkohol löslich.

Durch Fällung mittelst doppelter Zersetzung wird von camphorsauren Salzen niedergeschlagen: das Nickeloxydulsalz hellgrün, das Quecksilberoxydulsalz weiss, das Silberoxydsalz weiss, schmelzbar, das Uranoxydsalz gelblich, das Zinkoxydsalz weiss, das Zinnoxydulsalz weiss; diese Niederschläge sind zum Theil nicht ganz unlöslich in Wasser; sie sind nicht näher untersucht. *Fe.*

Camphorschwefelsäure, Schwefelcamphorsäure, Sulfocamphorsäure. Ein Zersetzungsproduct der Camphorsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Hydrat oder das Anhydrid der Camphorsäure, (1840) von Ph. Walter[1]) entdeckt. Formel der krystallisirten zweibasischen Säure: $C_{18} H_{16} S_2 O_{12} + 4 HO$. Das trockene Säurehydrat ist

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIV, p. 38; [3.] T. V, p. 197; T. IX, p. 177; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 59.

$2\,HO \,.\, C_{18}H_{14}S_2O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{18}H_{14}S_2O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Die Säure bildet sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure so wie von rauchendem oder englischem Vitriolöl auf Camphorsäureanhydrid in der Wärme; neben dieser Säure entsteht dabei reines Kohlenoxyd frei von Kohlensäure:



$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_8}_{\text{Camphorsäure}} + S_2O_6 = C_2O_2 + \underbrace{C_{18}H_{16}S_2O_{12}}_{\text{Camphorschwefelsäure}}.$$

Enthält die zur Zersetzung angewendete Schwefelsäure schweflige Säure, so entwickelt sich diese auch, daher zeigt sich die letzte Säure hauptsächlich bei Anwendung von wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure; bei Anwendung von reiner Schwefelsäure zeigt sich, nach Walter, keine schweflige Säure.

Die Sulfocamphorsäure[1]) steht zu der Camphorsäure nicht in der gleichen Beziehung wie die Sulfobenzoësäure zur Benzoësäure, oder die Sulfobernsteinsäure zur Bernsteinsäure; der Name ist daher nicht ganz richtig, da sie nicht mehr das Radical der Camphorsäure ($C_{20}H_{16}O_8$) enthält; doch scheint es jetzt noch nicht passend, den Namen zu ändern.

Man kann diese Sulfosäure darstellen durch Zusammenbringen von wasserfreier Camphorsäure mit wasserfreier oder mit rauchender Schwefelsäure; zweckmässiger wendet man englische Schwefelsäure an, weil dabei weniger Nebenproducte entstehen und die Sulfosäure dann leichter rein und ungefärbt zu erhalten ist.

Zur Darstellung der Camphorsäure bringt man feinzerriebenes Camphorsäureanhydrid zu gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, das man im Ueberschuss anwendet; beim Umrühren erfolgt hier die Auflösung leicht schon in der Kälte, aber ohne Bildung der Sulfosäure, denn bei Zusatz von Wasser würde alle Camphorsäure sich wieder unverändert ausscheiden; man erwärmt auf 50° bis 65° C., wobei sich reichlich Kohlenoxyd entwickelt; sobald kein Gas mehr entweicht, wird die Masse in Wasser gelöst und die braune oder oft grüne Lösung einige Tage stehen gelassen, damit alle unveränderte Camphorsäure sich abscheidet.

Man filtrirt und lässt die klare Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen; hierbei scheiden sich bald häufig noch grün gefärbte Krystalle ab, die oft einige Millimeter lang sind; man lässt die Krystalle abtropfen, presst sie zwischen Papier und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol, zuletzt aus Wasser. Es ist meistens ein häufiges Umkrystallisiren nöthig, um die Säure farblos zu erhalten.

Die Sulfocamphorsäure krystallisirt in farblosen sechsseitigen Säulen, die stark sauer schmecken und die Zähne stumpf machen, in Wasser und Alkohol sich leicht lösen, auch in Aether, aber nicht in Terpenthinöl löslich sind; sie verlieren im Vacuum 4 Aeq. Wasser, wobei das reine Hydrat zurückbleibt, welches auch beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Wasserbad erhalten wird; dieses schmilzt bei 160° bis 165°C. und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur, wobei es sich zuerst roth, später schwarz färbt, und dabei reichliche weisse Dämpfe ausstösst. Mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung färbt sich die Säure blutroth, unter theilweiser Zersetzung; in Schwefelsäurehydrat ist sie in der Kälte wenig löslich, löst sich aber darin bei gelindem Erwärmen,

---

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass es eine Säure $C_{18}H_{16}O_6$ giebt, die das gleiche Radical wie die Sulfocamphorsäure enthält.

bei stärkerer Hitze färbt sie sich dadurch zuerst roth, dann schwarz, wobei Zersetzung erfolgt unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure.

Salpetersäure löst die Säure langsam in der Kälte, leichter beim Erwärmen ohne Entwickelung von rothen Dämpfen.

Die wässerige Auflösung der Sulfocamphorsäure wird durch Chlorgas zersetzt; es bildet sich ein chlorhaltender öliger Körper, der unlöslich in Wasser ist. Brom zersetzt die Säure unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung eines im Wasser zu Boden sinkenden bromhaltenden Körpers. Diese Producte sind nicht näher untersucht, auch ist nicht angegeben, ob dabei Schwefelsäure entsteht. Jod verändert sie nicht.

Die Camphorschwefelsäure ist zweibasich, ihre neutralen Salze sind $2\,RO \cdot C_{28}\,H_{14}\,S_2\,O_{10}$; saure Salze sind rein noch nicht dargestellt. Die Salze sind alle in Wasser, weniger in Alkohol löslich, einige sind krystallisirbar.

Camphorschwefelsaures Ammoniumoxyd, $2\,NH_4O \cdot C_{18}\,H_{14}\,S_2O_{10} + 2\,aq.$, bildet sich beim Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und freiwilligem Verdampfen der Lösung an der Luft; das Salz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, schmeckt scharf stechend, röthet Lackmus, ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und verliert beim Abdampfen der Lösung auch im Vacuum viel Ammoniak.

Camphorschwefelsaurer Baryt: $2\,BaO \cdot C_{18}\,H_{14}\,S_2\,O_{10}$. Dieses Salz lässt sich direct darstellen, wenn man die bei Darstellung der gepaarten Säure zuerst erhaltene Lösung von Camphorsäure und Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser, Absetzen und Filtriren mit kohlensaurem Baryt sättigt, die Lösung von schwefelsaurem Baryt abfiltrit, und das Filtrat zuerst im Wasserbad, zuletzt im Vacuum abdampft. Das Salz wird so aber weniger leicht rein erhalten; zweckmässiger ist es, die reine wässerige Säure mit kohlensaurem Baryt zu sättigen und das Filtrat verdampfen zu lassen. Das so erhaltene Salz ist gummiartig, farblos oder schwach gelblich gefärbt, schmeckt unangenehm salzig und zugleich süsslich, es röthet schwach Lackmus, löst sich leicht in Wasser, aber schwieriger in Alkohol.

Camphorschwefelsaures Bleioxyd: $2\,PbO \cdot C_{18}\,H_{14}\,S_2\,O_{10}$. Das Salz lässt sich in gleicher Weise wie das Barytsalz darstellen; es bleibt beim Abdampfen als eine amorphe nach dem Zerreiben farblose Masse zurück, es schmeckt süsslich, röthet Lackmus, löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Camphorschwefelsaures Kali: $2\,KO \cdot C_{18}\,H_{14}\,S_2\,O_{10}$. Man erhält das Salz durch Sättigen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Kali und Abdampfen der Lösung, oder man sättigt eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von kaustischem Kali. Die Flüssigkeit scheidet, so bald sie neutral wird, das Salz sogleich krystallinisch ab. Das Kalisalz krystallisirt in dünnen Nadeln, die einen gewürzhaften etwas kühlenden Geschmack zeigen, etwas ähnlich der schwefelsauren Magnesia (?); es reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser, aber sehr wenig in Alkohol oder Aether.

Ein anderes Kalisalz soll in blumenkohlartigen Massen krystallisiren; wie es scheint, ist dies ein saures Salz.

Camphorschwefelsaures Kupferoxyd: $2\,CuO \cdot C_{18}H_{14}S_2O_{10} + 4\,aq.$ Dieses Salz bildet sich beim Sättigen der Säure mit reinem

oder kohlensaurem Kupferoxyd; es krystallisirt beim Verdampfen der grünen Lösung in warzenförmigen Massen, zersetzt sich aber leicht dabei; es enthält meistens saures Salz beigemengt, das sich durch Waschen mit Alkohol leicht entfernen lässt.

Ein Doppelsalz von camphorschwefelsaurem Kupferoxyd und Baryt scheint sich beim Fällen von Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd in der Kälte zu bilden, die Lösung zersetzt sich aber beim Abdampfen unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Camphorschwefelsaures Silberoxyd, $2AgO . C_{18}H_{14}S_2O_{10}$, bildet sich beim Lösen von Silberoxyd in der wässerigen Säure; beim Abdampfen der farblosen Lösung scheidet das Salz sich in krystallinischen farblosen oder zuweilen gelblichen Krusten ab, es schmeckt sehr unangenehm metallisch, röthet Lackmus, ist in Wasser etwas weniger löslich als die anderen Salze, löst sich nicht in der Kälte und nur wenig in der Wärme in Alkohol. *Fe.*

Camphorweinsäure, syn. für Aethercamphorsäure (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 216).

Camphoryl nannte Laurent zuerst das unreine Camphoron, welches nach ihm die Formel $C_{20}H_{14}O_2$ haben sollte (s. Camphoron S. 713).

Camphorylchlorid s. unter Camphor, Zersetzung durch Phosphorperchlorid (S. 703).

Camphren nennt Chautard ein Zersetzungsproduct des Camphors durch Schwefelsäurehydrat (s. S. 701).

Camphron nennt Fremy den durch Erhitzen von Kalk mit Camphor erhaltenen Kohlenwasserstoff (s. S. 705).

Camphylsäure, syn. Camphorsäure.

Camwood s. Barwood s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 679.

Canaanit bei Canaan in Connecticut vorgekommen, lagerartig in derben Massen zwischen einem dolomitischen Kalkstein und Glimmerschiefer, enthält, nach S. L. Dana[1]), 53,4 Kieselsäure, 4,5 Eisenoxydul, 10,4 Thonerde, 25,8 Kalk, 1,6 Magnesia, 4,0 Kohlensäure, ist grau, hat die Härte = 6,5 und das specif. Gewicht = 3,07. J. D. Dana[2]) hält es für Wernerit. *K.*

Canadabalsam s. Balsam, canadischer, Bd. II, 2, S. 620.

Canarienzucker heisst wohl die feinste Raffinade (s. unter Zucker.

Cancerin ist ein künstlicher Guano aus Neufoundland genannt[3]).

Cancha-lagua s. Cachalagua, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 618.

---

[1]) v. Leonh. Jahrb. d. Miner. 1845, S. 203. — [2]) Syst. of min. T. IV, p. 203. — [3]) Chem. Centralbl. 1856, S. 618.

Cancrinit, $2 NaO . SiO_3 + 2 (Al_2O_3 . SiO_3) + CaO . CO_2$, im Miascit eingewachsen, im Ilmengebirge in der Umgegend der Miasker Hütte am Ural vorkommend, wurde von G. Rose entdeckt und untersucht[1]). Er kommt derb, in individualisirten Massen und stengligen Aggregaten vor, ist deutlich nach den Flächen eines hexagonalen Prisma spaltbar, hat unebenen Bruch, ist licht rosenroth, wachsglänzend, auf Spaltungsflächen perlmutterartig, stark durchscheinend bis durchsichtig. Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 2,45 bis 2,46. Vor dem Löthrohre ist er zu weissem blasigen Glase schmelzbar, in Salzsäure leicht mit Brausen auflöslich, Kieselgallerte abscheidend. Ein diesem ähnliches Mineral kommt nach Whitney[2]), bei Litchfield im Staate Maine in Nordamerika vor, welches gelb bis gelbgrün ist und im Allgemeinen übereinstimmt, auf den Spaltungsflächen glasartig glänzt und etwas weniger Kalk, dafür aber mehr Natron und etwas Wasser enthält. Mit diesem übereinstimmend wurde ein gelber Cancrinit aus der Grube Mariinskaja im Tunkinsker Gebirge in Sibirien, nach der Untersuchung von H. v. Struve, befunden und von N. v. Kokscharow beschrieben[3]). H. v. Struve fand auch in dem vom Ural Wasser[4]), was neuerdings P. v. Pusirewsky[5]) bestätigte.

Zu bemerken ist auch, dass man den Namen Cancrinit auch dem blauen Sodalith gegeben hat. *K.*

Candis, Candiszucker, der in ausgebildeten Krystallen krystallisirte Zucker (s. d. Art.).

Candit, syn. Pleonast, s. unter Spinell. Bd. VIII, S. 96.

Caneelstein, Kaneelstein, Kaneelgranat, welcher als Edelstein gebraucht und unter dem Namen Hyacinth in den Handel kommt, ist eine hyazinthrothe, auch honiggelbe Varietät des Kalkthongranates und kommt meist aus Ceylon. Aehnlich gefärbte finden sich auf Malsjö in Wermland, bei Kulla im Kirchspiel Kimitto in Finnland, auf der Mussa-Alpe in Piemont, bei Slatoust am Ural u. a. a. O. *K.*

Canella alba, *Costus dulcis*, weisser Zimmt, ist der Bast von *Canella alba* Murray, einem westindischen, besonders auf Jamaika wachsenden Baume, der zu den Canellaceen gehört. Er bildet gerade, bis 3 Fuss lange, zolldicke Röhren, die aussen röthlich gelb, auf dem Bruche blassgelb, auf der Innenfläche weisslich, zuweilen auch schwärzlich sind und sich durch einen angenehmen, gewürzhaften Geruch und Geschmack auszeichnen. Petroz und Robinet[6]) fanden darin flüchtiges Oel, bittere Substanz, Harz, Gummi, einen krystallisirbaren Körper, den sie Canellin nannten, Eiweiss, Stärke, Salze. Spätere Untersuchungen von Meier und v. Reiche[7]) haben ergeben, dass das Canellin nichts anderes ist als Mannit, wovon die Rinde etwa 8 Proc. enthält. Wird die Rinde mit Wasser ausgekocht, so erhält man beim Ab-

---

[1]) Dessen Reise nach dem Ural. Bd. II, S. 55; Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 779. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 443. — [3]) Dessen Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. I, S. 81. — [4]) Ebendas. Bd. II, S. 77. — [5]) Ebendas. Bd. III, S. 76. — [6]) Journ. de pharm. 1822. T. VIII, p. 197. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 234.

dampfen ein bitterlich kratzend schmeckendes Extract, aus welchem sich der Mannit mit kochendem Alkohol leicht ausziehen lässt. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt. Das in Alkohol Unlösliche enthält ausser anderen Substanzen Stärke und Salze, namentlich ein Kalksalz in grosser Menge.

Bei Destillation der Rinde mit Wasser geht zuerst ein angenehm riechendes, auf Wasser schwimmendes, später ein darin untersinkendes Oel über. Lässt man die Oele vereint mit Kalilauge in Berührung, verdünnt und destillirt, so ist der grösste zuerst übergehende Antheil wieder leichter als Wasser, und zuletzt kommt schweres Oel von ganz eigenthümlichem Geruch. Die Zusammensetzung desselben ist nicht ermittelt.

Wird die Kalilauge, von welcher das Oel abdestillirt worden, von einer kleinen Menge darauf schwimmenden halbverharzten Oels getrennt und mit einer Säure gesättigt, so wird sie milchig, und bei der Destillation geht ein in Wasser untersinkendes Oel über, das sich durch den Geruch als Nelkensäure zu erkennen giebt.

Das leichte Oel des weissen Zimmts riecht dem Cajeputöl sehr ähnlich. Durch fractionirte Destillation mit Wasser lässt es sich in mehrere Oele trennen, die für sich erhitzt einen sehr verschiedenen Siedepunkt zeigen.

Der weisse Zimmt giebt fast 6 Procent Asche, die grösstentheils aus kohlensaurem Kalk besteht. Ausserdem finden sich darin Kali, Natron, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure. *Wp.*

Canellin s. unter Canella alba.

Caniramin, syn. Brucin (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 527).

Cannabin[1]). Unter diesem Namen beschrieben T. und H. Smith ein Harz aus dem indischen Hanf, welches sie in nachstehender Weise erhielten: Die gestossene Pflanze (*Gunjah*) wird wiederholt mit warmem Wasser digerirt und ausgepresst, bis dasselbe farblos abläuft, hierauf zwei bis drei Tage lang mit kohlensaurem Natron in der Wärme behandelt, wodurch ein brauner Farbstoff, Chlorophyll, und ein eigenthümliches Oel grösstentheils entfernt werden. Der ausgepresste und gut getrocknete Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen, und der Auszug mit Kalkmilch versetzt. Man filtrirt, fällt den aufgelösten Kalk durch Schwefelsäure, und entfärbt das Filtrat mit Thierkohle. Das Filtrat wird verdampft, die zurückbleibende Flüssigkeit mit dem doppelten Gewicht Wasser vermischt, und in einer Schale verdunstet worauf sich das Harz allmälig absetzt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Harz mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und in dünnen Lagen getrocknet. Man erhielt 6 bis 7 Proc. des trockenen Krautes.

Es stellt so eine braune Masse dar, die auf Platinblech schmilzt, sich entzündet, und mit weisser leuchtender Flamme verbrennt. Es besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Gunjah.

Aus dem *Extract. hb. canab. ind. spirituos.*, hat G. Martius ein Hanfharz dargestellt, indem er es mit kaltem Alkohol von 83 Proc. behandelte,

---

[1]) Pharm. Journ. and Transact. T. VI, p. 127 u. 171. — Georg Martius, Pharmakol. med. Studien über Hanf. Dissertat. Erlangen 1855.

das dunkelgrüne Filtrat mit Wasser versetzte, bis Trübung eintrat, mit Knochenkohle schüttelte, filtrirte und den Alkohol abdestillirte, wobei sich das Harz ausschied.

Das Harz ist stickstofffrei, war hellbraun, glänzend, in der Sonnenwärme klebrig, fadenziehend, von eigenthümlichem dem Extract ähnlichen narcotischem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. Durch mehrmaliges Schmelzen, stärkeres Erhitzen, Auskneten und wieder Erkaltenlassen wurde es nach und nach dunkler, spröde und pulverisirbar. Es schmilzt bei 68° C., brennt an der Luft erhitzt mit heller russender Flamme, löst sich nicht in Kali und Ammoniak, wohl aber in Alkohol und Aether; auch in Säuren ist es in der Kälte wenig löslich. In ätherischen Oelen löst es sich schon in der Kälte, in fetten Oelen in der Wärme.

Das Hanfharz bedingt die narkotischen Wirkungen des Chaschisch s. d. Art.). *G.-B.*

Cannabis sativa. Der gewöhnliche Hanf ist von Kane[1]) untersucht; er fand in den bei 100° C. getrockneten Hanfblättern (I) und Hanfstängeln (II):

	I.	II.
Kohlenstoff	40,5	39,9
Wasserstoff	5,9	5,0
Stickstoff	1,8	1,7
Asche	22,0	4,5

Reich erhielt von der Hanfpflanze 4,6 Proc., von dem Samen 5,3 Proc. Asche; die Asche der Pflanze (I. nach Kane, II. nach Reich) und des Samens III. enthält:

	I.	II.	III.
Kali	7,5	15,8	18,5
Natron	0,7	3,4	0,8
Kalk	42,0	35,5	20,2
Magnesia	4,9	7,7	10,2
Thonerde	0,4	—	—
Eisenoxyd	—	1,1	1,2
Schwefelsäure	1,0	2,7	0,2
Kieselerde	6,7	7,7	9,6
Phosphorsäure	3,2	14,2	37,6
Chlor	1,5	3,4	0,1
Kohlensäure	31,9	8,4	1,3

Die Asche der Hanfblätter enthält nach Kane 8,0 Proc. lösliche und 92,0 Proc. unlösliche Salze.

Die Faser von gehecheltem Hanf gab 1,4 Proc., die nach dem Rösten und Schälen zurückbleibenden Stengel 1,8 Proc. Asche; diese Asche enthielt nur eine Spur Alkali. Das beim Rösten des Hanfs verwendete Wasser hinterlässt beim Abdampfen ein Extract, das bei 100° C. getrocknet 28,0 Kohlenstoff, 4,0 Wasserstoff, 3,3 Stickstoff und 49,2 Asche gab; diese besteht aus 29,7 in Wasser löslichen und 60,3 darin unlöslichen Salzen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 354.

Schlesinger[1]) hat auch die Blätter, die Blüthen und den Blüthenstaub der Hanfpflanze untersucht.

Der Hanfsamen enthält 31,8 Oel, 22,6 Eiweissstoff, 6,37 Asche, wovon 2,47 phosphorsaure Salze (Anderson). Nach Leuchtweiss[2]) gab der Samen 5,6 Proc. Asche, und darin 20,8 Kali, 0,6 Natron, 25,6 Kalk, 1,0 Magnesia, 33,5 Phosphorsäure, 13,5 Kieselsäure, 6,2 Sand und Kohle, geringe Mengen Schwefelsäure, Chlornatrium und Eisenoxyd.

Das Hanfsamenöl soll, nach Lefort[3]), $C_{22}H_{22}O_4$ sein, und mit Chlor, oder Brom Substitutionsproducte $C_{22}H_{20}Br_2O_4$ und $C_{22}H_{20}Cl_2O_4$ geben.

Der indische Hanf, *Cannabis indica*, in Indien und Kleinasien einheimisch, wird im Orient bekanntlich häufig als Berauschungsmittel gebraucht; die narkotische Wirkung scheint wesentlich in einer harzigen Ausschwitzung zu liegen (Churrus s. unter Chaschisch). Nach Martius[4]) enthält das Kraut eine sehr geringe Menge eines ätherischen Oels. Das bei 100° C. getrocknete Hanfkraut gab 18,1 Proc. Asche, die nach Abzug von Kohlensäure und Sand in 100 enthielt:

Kali	13,6	Phosphorsäure	10,1
Natron	1,4	Schwefelsäure	0,3
Kalk	32,0	Chlor	1,2
Magnesia	10,4	Kieselsäure	22,1
Phosphorsaures Eisen	8,8		

Fe.

Cannelkohle, *Candle-coal* s. unter Steinkohle Bd. VIII, S. 243.

Cantalit wurde ein gelblich grüner Quarz, ein Olivenquarz genannt. *K.*

Canthariden, spanische Fliegen, Blasenkäfer, *Lytta vesicatoria*, ist ein zu den Coleopteren gehörendes Insect, das in verschiedenen Gegenden Deutschlands auf Eschen, Rainweiden u. s. w. schaarenweis vorkommt. Man tödtet die Canthariden durch heisse Dämpfe von Wasser, Essig, Alkohol u. s. w. oder durch Erhitzen in einem bedeckten Topfe und trocknet sie nachher in gelinder Wärme. Sie sind ein Ingredienz mehrerer pharmaceutischer Präparate, einer Tinctur, einer Salbe, eines Pflasters u. s. w. Mit der Haut in Berührung gebracht, ziehen sie Blasen in Folge ihres Gehalts an Cantharidin. Innerlich angewendet, wirken sie als heftiges Aphrodisiacum und können leicht tödtlich werden. Nach Thoury[5]) soll Thierkohle als Gegengift dienen können.

Nach Robiquet[6]) hinterlässt das Wasserextract der Canthariden bei der Behandlung mit Alkohol eine braune in Wasser lösliche extractartige Masse, welche Stickstoff enthält; Cantharidin nebst anderen Stoffen wird vom Alkohol aufgenommen. Wird der alkoholische Auszug abgedampft und mit Aether behandelt, so bleibt wiederum eine

---

[1]) Repert. d. Pharm. Bd. LXXI, S. 190. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 416. — [3]) Compt. rend. T. XXXV, p. 134; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 139. — [4]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. V, S. 129; Buchner's N. Repert. Bd. IV, S. 529; Chem. Centralbl. 1856, S. 225. — [5]) Journ. de pharm. et de chim. Janvier 1858, p. 65. — [6]) Annal. de chim. [1.] T. LXXVI, p. 302.

extractartige Substanz, welche Lackmus röthet und Milchsäure und sogenanntes Osmazom zu enthalten scheint. Das vom Aether aufgenommene Cantharidin ist von einem gelben Körper begleitet, der sich mit Alkohol entfernen lässt. Er ist nicht näher untersucht. Das wässerige Decoct der Canthariden röthet Lackmus stark und giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Werden die mit Wasser ausgekochten Insecten mit kochendem Alkohol behandelt, so zieht derselbe ein grünliches fettes Oel aus, das nicht blasenziehend wirkt und, nach Gössmann[1]). aus oleïnsaurem, stearinsaurem und palmitinsaurem Lipyloxyd besteht, wahrscheinlich gefärbt durch Chlorophyll.

Die Canthariden werden leicht von Milben und Käfern zerfressen. Als Schutzmittel dagegen wendet man Camphor, Terpentinöl oder Aether an. Am zweckmässigsten möchte es sein, sie vollkommen ausgetrocknet in wohlverschlossenen Gläsern aufzubewahren. Sie sollen verfälscht mit *Chrysomela factuosa* vorkommen. *Wp.*

Cantharidin, Cantharidencamphor nennt man das wirksame Princip der Canthariden, welches auf der Haut Blasen zieht, (1812) von Robiquet[2]) entdeckt. Ausser in der spanischen Fliege, *Lytta vesicatoria*, hat man es noch in folgenden Käfern gefunden: *Lytta vittata*, *L. ruficollis*, *L. Gigas*, *Mylabris cichorii* (chinesische Canthariden) *M. pustulata*, *M. punctum*, *M. Sidae*, *M. Schoenherri*, *Meloe violaceus*, *M. autumnalis*, *M. Furca*, *M. punctatus*, *M. variegatus*, *M. scabrosus*, *M. majalis*. Formel: $C_{10}H_{12}O_4$ (Regnault[3]). Isomer mit Picrotoxin.

Man stellt das Cantharidin aus Canthariden, nach Robiquet, besser aus *Mylabris cichorii* dar, da sie weniger Fett enthalten. Thierry[4]) macerirt die gepulverten spanischen Fliegen einige Tage mit Aether, Aetherweingeist oder Alkohol und extrahirt dann im Verdrängungsapparate, wobei zuletzt die geistige Flüssigkeit durch Wasser deplacirt wird. Von der durchgegangenen Lösung destillirt man den Alkohol oder Aether ab. Beim Erkalten des Rückstandes krystallisirt das Cantharidin aus, welches nochmals gelöst und mit Thierkohle gereinigt wird. Aether ist insofern hierbei vorzuziehen, als er am wenigsten von einem in den Canthariden enthaltenen grünen dem Cantharidin stark anhaftenden Oele aufnimmt.

Robiquet[5]) zog die Canthariden mit Wasser aus, verdunstete den Auszug zur Trockne und behandelte den Rückstand mit warmem Alkohol. Die weingeistige Lösung wurde verdunstet und das Zurückbleibende mit Aether extrahirt. Nach Verflüchtigung des Aethers blieb Cantharidin zurück, welches mit Alkohol von einem gelben verunreinigenden Stoffe befreit wurde.

Ein ähnliches Verfahren beobachtet Warner[6]). Die Canthariden werden mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgekocht. Die geklärten Decocte lässt man bei einer 100° C. nicht erreichenden Temperatur zum steifen Extract verdunsten, welches mit Alkohol behandelt wird. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt Cantharidin mit einer gelben

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 317. — [2]) Annal. de chim. [1.] T. LXXVI, p. 302. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 151; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 314. — [4]) Journ. de pharm. T. XXI, p. 44; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 315. — [5]) Annal. de chim. T. LXXVI, p. 302. — [6]) Amer. Journ. of Pharm. T. XXVIII, p. 193.

Materie verunreinigt. Letztere entfernt man, indem das Cantharidin getrocknet, gepulvert, mit guter Thierkohle gemischt, mit Aether macerirt und dann mit demselben im Deplacirungsapparate ausgezogen wird. Beim Verdunsten der Aetherlösung bleibt Cantharidin, das zuletzt noch mit ein wenig Alkohol von gelber Materie gereinigt wird.

Nach Procter [1]) wird das Cantharidin am besten mit Chloroform dargestellt. Zu dem Zwecke lässt man gepulverte Canthariden im Verdrängungsapparate mit der doppelten Gewichtsmenge Chloroform in Berührung, lässt dann ablaufen und verdrängt den Rest der Lösung mit Alkohol. Das Abgelaufene wird zum Verdunsten hingestellt, wobei das Cantharidin, durchtränkt mit einem grünen Oele, auskrystallisirt. Man legt es auf Löschpapier, von dem das Oel grösstentheils aufgesogen wird, und krystallisirt das Cantharidin aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol um.

Das reine Cantharidin bildet farblose rechtwinklige vierseitige Säulen des zweigliedrigen Systems, mit vierflächiger auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung. Nach Procter krystallisirt es aus Aether in flachen schief vierseitigen zweiflächig zugespitzten Säulen, die als glimmerartige Blättchen erscheinen. Man sieht dergleichen zuweilen im Cantharidenpulver nach längerer Aufbewahrung. Es ist geruchlos und reagirt neutral. In Wasser ist es für sich unlöslich, durch Vermittelung anderer Bestandtheile der Canthariden wird es aber darin löslich, wie schon aus der Bereitung hervorgeht. In heissem Alkohol ist es leicht löslich. Von kaltem Aether erfordert es 34 Thle. zur Lösung, fast eben so viel von heissem; Essigäther, Holzgeist und Aceton lösen es in der Wärme reichlich uud setzen es beim Erkalten zum Theil wieder ab. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, dasselbe nimmt Cantharidin selbst aus einem wässerigen Infusum der spanischen Fliegen auf. Auch in fetten und flüchtigen Oelen löst es sich. Von kochendem Terpenthinöl bedarf es nach Warner 63, nach Procter 70 Thle. zur Lösung. Beim Erkalten krystallisirt es in amianthähnlichen Nadeln so vollständig aus, dass das Oel nicht mehr Blasen zieht. 20 Thle. Baumöl nehmen bei 121° C. 1 Thl. Cantharidin auf, welches sich beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet, so dass das Oel breiartig verdickt wird. Durch die Auflösung in den genannten Flüssigkeiten wird die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins vermittelt, welche es im festen Zustande nicht äussert. Selbst das Anreiben mit ein wenig Oel ist dazu hinreichend. Von Schwefelsäure wird das Cantharidin aufgelöst und durch Wasser krystallinisch wieder gefällt. Aus heissen gesättigten Lösungen in Salzsäure und Salpetersäure setzt es sich beim Erkalten in Nadeln ab. Phosphorsäure, Essigsäure und Ameisensäure lösen in der Kälte nur wenig Cantharidin auf. Aetzkali löst es gleichfalls, bei Neutralisation des Alkalis mit Essigsäure wird es wieder abgeschieden. Ammoniak ist ohne Wirkung. Mit Wasserdämpfen lässt sich das Cantharidin nicht verflüchtigen. Im Röhrchen auf 104° C. erhitzt verdampft es unmerklich, rascher bei 182° C., bei 210° C. schmilzt es und verdampft in weissen Nebeln, welche Augen, Nase und Schlund stark reizen und sich in rectangulären, zuweilen irisirenden Säulen von grossem Glanze verdichten.

---

[1]) Pharm. Journ. and Trans. T. XII, p. 287; Journ. de pharm. et de chim. T. XX, p. 246.

Nach Warner enthalten *Lytta vesicatoria*, *Lytta vittata* und *Myl. cichorii* etwa 0,4 Procent Cantharidin. Ferrer fand in *Mylabris punctata* 0,33, *M. punctum* 0,19, *M. cichorii* 0,10, *M. Sidae* 0,12, *M. Schoenherri* 0,15 Proc. Derselbe hat auch gefunden, dass das Cantharidin sich bei der spanischen Fliege hauptsächlich in den Weichtheilen finde. Das Verhältniss stellt sich so heraus: die Beine geben 0,09, Kopf und Antennen 0,08, Thorax und Hinterleib 0,24, Flügel und Flügeldecken 0,08 Proc. *Wp.*

Cantonit nannte N. A. Pratt[1]) als ein neues Mineral ein Einfach-Schwefelkupfer, CuS, von der Canton-Grube im Staate Georgia in Nord-Amerika, welches hexaëdrisch spaltbar ist, blaulich schwarze Farbe und Strich, halbmetallischen Glanz, die Härte = 1,5 bis 2,0, das specif. Gewicht = 4,18 hat. F. A. Genth[2]) dagegen erklärte es für eine Pseudomorphose des Covellin nach Bleiglanz, was bei der hexaëdrischen Spaltbarkeit nicht ganz gerechtfertigt erscheint. *K.*

Canton's Phosphor[3]). Der englische Naturforscher Canton zeigte 1768, dass ein Gemenge von 3 Thln. calcinirter Austerschalen und 1 Thl. Schwefel eine Stunde lang heftig geglüht, durch Insolation leuchte. Grotthuss glüht zur Darstellung des Phosphors die ganzen calcinirten Austerschalen in einem Tiegel mit Schwefelpulver. Dessaignes glüht Gyps mit Mehl.

Caoutschen, Caoutschin, Caoutschuk u. s. w., s. Cautschen, Cautschin, Cautschuk u s. w.

Capacität wird in mehrfachem Sinne gebraucht. Im einfachsten Sinn bezeichnen wir damit den Rauminhalt eines Gefässes, einer Flasche u. s. w. Der Rauminhalt oder die Capacität einer Flasche, eines Aspirators und dergleichen kann natürlich durch das Längenmaass gefunden und danach das Cubikmaass berechnet werden; einfacher und genauer finden wir hier den Rauminhalt durch Wägen des Wassers (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 396).

Wir sprechen dann bei den Säuren von der Sättigungscapacität derselben (s. Bd. VII, S. 21). In der Physik wird auch die „Capacität der Körper für die Wärme" angegeben, d. h. die Wärmemenge, welche verschiedene Körper brauchen, um ihre Temperatur um eine gleiche Anzahl Grade zu erhöhen (s. unter Wärme). *Fe.*

Capelle, Capellenofen s. unter Bäder 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 610 und unter Oefen Bd. IV, S. 633.

Capellensilber. Das durch Abtreiben auf der Capelle erhaltene Silber (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 54 u. f.)

Caphopicrit nennt Henry wegen seines stark bitteren Geschmackes das Rhein oder Rhabarbarin (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 819, u. d. Art. Chrysophansäure).

Capillarität. Eine schwere Flüssigkeit hat im Zustande der Ruhe eine horizontale freie Oberfläche. Beobachtet man diese Oberfläche

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIII, p. 409. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIII, p. 417. — [3]) Gmelin's Handb. d. Chem. 5. Aufl. 1852, Bd. I, S. 180.

in der Nähe einer begrenzenden Wand, so sieht man, dass die Flüssigkeit zunächst bei dieser entweder mit concaver Oberfläche ansteigt, oder mit convexer abwärts geht, und nur in den seltensten Fällen ihre ebene Oberfläche bis an die Wand beibehält. Noch auffallender tritt die Erscheinung auf, wenn man die Flüssigkeit in einem weiteren Gefässe mit derselben Flüssigkeit in einem sehr engen Gefässe, etwa einem sehr engen Röhrchen, Haarröhrchen, communiciren lässt. Statt wie dies nach den Gesetzen der Hydrostatik bei alleiniger Wirkung der Schwere folgt in beiden Gefässen durch dieselbe Horizontalebene begrenzt zu sein, steht die Flüssigkeit in dem Haarröhrchen entweder höher oder tiefer, als in dem weiteren Gefässe, und die Oberfläche der Flüssigkeit in dem Röhrchen ist dabei im ersten Falle concav, im letzten convex nach oben. Diese Erscheinungen nennt man die Erscheinungen der Capillarität, und zwar spricht man von einer Capillarerhebung oder von einer Capillardepression, je nachdem die Flüssigkeit in dem engeren Gefässe höher oder tiefer steht, als in dem weiteren. Die Benennungen Haarröhrchenanziehung und Haarröhrchenabstossung sind hiernach verständlich.

Die ersten genaueren Beobachtungen über die Capillarität verdankt man Gay-Lussac. Er befestigte die Capillarröhre in einer Scheibe, die auf dem Rande eines weiteren Glases aufliegt, und bestimmte durch das Fernrohr eines Kathetometers den Stand der Flüssigkeit in der Röhre, schob dann die Scheibe mit der Röhre auf die Seite und legte eine andere auf, welche eine nach unten sehende Metallspitze trug. Diese Spitze wurde bis zum Niveau der Flüssigkeit in dem weiteren Gefässe herabgeschraubt, was durch das Zusammentreffen der Spiegelbilder der Spitze mit dieser bei der Berührung der Oberfläche sehr genau geschehen kann. Nachdem nun etwas von der Flüssigkeit aus dem Gefässe genommen war, wurde mit dem Kathetometer nach dieser Spitze visirt, und so der Niveauunterschied in der Röhre und dem weiteren Gefässe gefunden.

Brunner hat später diese Beobachtungsweise dadurch vereinfacht und sicherer gemacht, dass er die Capillarröhre und die Metallspitze ein für allemal feststellte, und dann das Niveau der Flüssigkeit in dem weiteren Gefässe durch Eintauchen eines voluminösen Körpers so weit erhob, dass es die Spitze eben berührte; wollte er dann nach der Spitze visiren, so wurde der eingetauchte Körper etwas erhoben, wodurch die Visirlinie nach der Spitze frei wurde. Desains hat dafür die Flüssigkeit in ein flaches Gefäss bis über den oberen Rand vorsichtig gefüllt, und nach der Spitze und ihrem Bilde visirt und die Mitte zwischen beiden genommen.

Der Durchmesser der Röhre wird bei dieser Methode dadurch bestimmt, dass man Quecksilber in dieselbe bringt, die Länge des Quecksilberfadens misst und das Gewicht des Quecksilbers bestimmt. Aus diesen Daten und dem bekannten specifischen Gewichte des Quecksilbers berechnet man den Durchmesser, welchen man bei weiteren Röhren wegen der krummen Oberflächen an beiden Enden der Säule noch corrigirt. Man bleibt übrigens hierbei darüber unsicher, ob der Querschnitt der Röhre ein Kreis ist; Desains hat einzelne Querschnitte unter dem Mikroskope gemessen.

Frankenheim, und später Sondhauss brachten die Flüssigkeit in ein heberförmiges Glasrohr, das aus zwei cylindrischen Röhren von

ungleicher Weite bestand; es wurde mit Hülfe eines Kathetometers die Nieveaudifferenz in den Röhren bestimmt. Diese Methode ist sehr bequem, aber weil die Niveau unmittelbar sich weniger scharf beobachten lassen als die Spitze bei den Versuchen von Gay-Lussac und denen von Brunner, weniger genau als die erste Beobachtungsmethode, während sie über die Form des Querschnittes der Röhre in derselben Unsicherheit lässt. Das unmittelbare Resultat dieser Beobachtungen ist überdies durch die Capillarität in beiden Röhren bedingt, daher ein verwickelteres als das nach Gay-Lussac's Methode gewonnene.

Gay-Lussac hat statt der capillaren Röhre auch zwei parallele ebene Platten angewandt, zwischen welchen die Flüssigkeit sich erhob. Des Parallelismus der Flächen versichert man sich hierbei dadurch, dass man, wie dies Hagen gethan hat, zwischen die Platten eine dritte planparallele bringt, oder dass man, wie Desains dies gethan hat, die als eben erkannten Platten durch vier kurze Drahtstücke trennt, welche von einem Drahte hintereinander weggenommen wurden, und gegen welche die Platten durch Schrauben schwach angedrückt wurden. Desains hat übrigens nachher die Entfernungen der Platten noch mit dem Kathetometer an verschiedenen Stellen verglichen.

Bei Flüssigkeiten, welche eine Capillardepression erleiden, wendet man die von Frankenheim gebrauchte Beobachtungsmethode an.

Bei allen diesen Beobachtungen ist die höchste Reinheit der gebrauchten Platten und Röhren von der grössten Wichtigkeit; die geringste Unreinheit, der geringste Ueberzug der Platten oder Röhren ändert die Erscheinungen wesentlich ab.

Sehen wir nun was die Erfahrung über die Capillarität gelehrt hat:

1. Gefässwände, welche von der Flüssigkeit nicht benetzt werden, bringen Depression hervor mit convexer Oberfläche der Flüssigkeit; Wände, welche benetzt werden, geben dagegen zur Capillarerhebung Veranlassung, und dabei ist die Oberfläche der Flüssigkeit concav.

2. Die Grösse der Depression hängt von der Art der Flüssigkeit ab, ist aber unabhängig von der Dicke und der Art der Wand. Die letzte hat insofern Einfluss, als sie bestimmt, ob die Depression positiv oder negativ ist, d. h. Erhebung stattfindet. Diese Unabhängigkeit von der Art der Wand ist mehrfach behauptet und mehrfach bestritten worden.

Folgendes ist eine Zusammenstellung der Höhen eines Flüssigkeitscylinders, welcher in einer verticalen Glasröhre von 1^{mm} Radius erhoben wird; sämmtliche Angaben sind nach den weiter unten gegebenen Resultaten von Brunner auf 0^0 C. Temperatur reducirt. Die Capillarerhebung in Millimetern für Wasser ist gefunden von Gay-Lussac und Frankenheim = 15,30 bis 15,40; von Sondhaus = 15,52; von Anderen zwischen 15,16 und 16,17; für Aether zwischen 5,20 und 5,63; für Olivenöl 7,46 bis 7,61; die Capillardepression für Quecksilber zu 4,50 (Gay-Lussac) und 3,78 bis 4,91 (Frankenheim).

Diese Resultate, erhalten mit Glasröhren und Glasplatten von verschiedenen Glassorten und gewiss sehr ungleichen Wanddicken, zeigen, dass die Glassorte und die Wanddicken entweder gar keinen oder nur einen sehr untergeordneten Einfluss auf die Capillaritätserscheinungen haben. Die Unterschiede in den einzelnen Reihen sind von der Art, dass sie ganz füglich der Unsicherheit in der Reduction der einzelnen Beobachtungen und der Unsicherheit dieser selbst zugeschrieben werden können, wie den verschiedenen Arten, in denen die Beobachtungen angestellt wurden.

Das Ansteigen des Wassers gegen Wände von verschiedener Art hat Hagen [1]) untersucht und bei wohl benetzten Scheiben von Messing, Buxbaum, Thonschiefer und Glas keine Unterschiede erhalten.

Schon früher hat Link [2]) bei Wasser nahe dasselbe Ansteigen zwischen parallelen Glasplatten, Kupferplatten und Zinkplatten bemerkt, nämlich bei einer Entfernung beider Platten von 0,4 Pariser Linien die Höhen 12,5; 13,0; 13,0. Diese Uebereinstimmung fand er aber nicht bei anderen Flüssigkeiten, so bei denselben Platten und

Weingeist (von 0,835 specif. Gew.) 8,0; 10,0; 9,5
Schwefeläther (von 0,755 „ „) 7,0; 10,0; 8,5.

Ob diese Unterschiede durch mangelhafte Benetzung oder durch andere Umstände veranlasst sind, bleibt späteren Beobachtungen vorbehalten. Dass auch bei der Capillardepression die Wanddicken keinen Einfluss haben, hat man aus vielen Beobachtungen geschlossen. Bède hat aber, nachdem er bei zwölf Röhren von 3,226^{mm} bis 1,250^{mm} Wanddicke keinen solchen gefunden hat, bei vier anderen einen solchen bemerkt. Es scheint aber nicht, als ob alle Umstände, welche zur Erhaltung constanter Resultate beachtet werden müssen, bei diesen Beobachtungen gehörig berücksichtigt sind.

3. Das Depressionsvolumen ist in Röhren oder bei Platten, welche an der Stelle, wo sie von der freien Oberfläche erreicht werden, vertical sind, für dieselbe Flüssigkeit der Länge der Grenzlininie zwischen der freien Oberfläche und der Wandfläche proportional. Unter dem Depressionsvolumen ist hier verstanden der Raum, welcher durch eine horizontale Ebene durch das Niveau der ebenen Flüssigkeit in einem communicirenden hinreichend weiten Gefässe durch einen verticalen Cylinder durch die genannte Grenzlinie und durch die freie Oberfläche der Flüssigkeit begrenzt ist.

Für sehr enge Röhren vom Halbmesser r ist das Depressionsvolumen sehr nahe $r^2 \pi h$, wenn h die Tiefe der Depression in der Achse der Röhre ist; man hat daher

$$r^2 \pi h = \mp \frac{a^2}{2} . 2 r \pi, \text{ woraus } h = \mp \frac{a^2}{r}$$

folgt. Hier ist a^2 eine Constante für dieselbe Flüssigkeit.

Hiernach ist also die Höhe der Ansteigung oder die Tiefe der Depression umgekehrt proportional dem Halbmesser der Röhre. Dieser Satz ist schon 1667 von Montanari aufgestellt worden. Für eine Röhre vom Halbmesser 1 erhält man

$$\mp h = a^2;$$

die Werthe von a^2 sind oben berechnet.

Für etwas weitere cylindrische Röhren kann man annähernd die Oberfläche der Flüssigkeit einem Rotationsellipsoid gleich setzen, wodurch man die Senkung der Flüssigkeit in der Achse h und die Höhe des Meniskus, h_1 erhält:

$$\mp h = \frac{\frac{a^2}{r}}{1 + \frac{1}{3} \frac{r^2}{a^2}} \text{ oder } h_1 = \frac{r}{1 + \frac{r^2}{3 a^2}}$$

oder die Constante der Capillarität

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 31. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 593.

$$a^2 = \left(\frac{rh}{2} + r\sqrt{\frac{h^2}{4} - \frac{1}{3}\,rh}\right)$$

wo die Höhe oder Tiefe h immer positiv zu nehmen ist.

Für sehr weite Röhren hat Poisson die Oberfläche berechnet; alle diese Formeln sind durch Versuche bestätigt worden, namentlich hat Desains [1]) viele Einzelheiten näher verglichen; seine Röhren hatten dabei Weiten von 0,148 bis 9^{mm}, und aus den Beobachtungen mit diesen sind die Werthe von a^2 erhalten zu 15,135 bis 15,354.

Wertheim hat das Volumen, das von der Längeneinheit der oben bezeichneten Grenzlinie gehoben wird, bei engen Röhren in der gewöhnlichen Weise bestimmt, und daraus sind mit den oben angegebenen übereinstimmende Zahlen erhalten; für weitere Röhren, für parallele Platten und für die Erhebung von der convexen Seite der Röhre hat er aber die Coordinaten der gekrümmten Oberfläche gemessen, und daraus dieses Volumen berechnet, wobei er sehr wenig mit den obigen übereinstimmende Resultate erhielt. Da sie aber unter einander auch nur wenig übereinstimmen, was bei der Schwierigkeit der Beobachtung nach dieser Methode nicht überraschen kann, so scheint bis jetzt kein Grund vorhanden, deshalb an dem oben mitgetheilten Satze zu zweifeln, welcher überdies durch die Versuche von Desains eine Bestätigung erhalten hat. Desains hat nämlich das Volumen Wasser bestimmt, das zwischen zwei parallelen verticalen Glasplatten gehoben wird; es sind daraus mit Hülfe des aufgestellten Satzes die Werthe 15,347 und 15,135 berechnet. Ihre Uebereinstimmung mit anderen aus Röhrenbeobachtungen erhaltenen ist so gross, als irgend zu erwarten war. Für sehr nahe stehende verticale Platten giebt der obige Satz die Tiefe der Depression bei der Entfernung der Platten $= dh = \frac{a^2}{d}$ also halb so gross als die Flüssigkeit in einer Röhre von gleichem Durchmesser stehen würde. Dies wurde von Gay-Lussac, Desains und Anderen bestätigt.

4. Die Grösse des Depressionsvolumens hängt von der Temperatur ab, und ändert sich nach einem andern Gesetze als die Dichte. Dies haben Frankenheim, Sondhauss und Brunner [2]) gezeigt. Nach dem Letzten ist das Volumen der Flüssigkeit, welches von der Länge der Grenzlinie 2^{mm} getragen wird, das was oben mit a^2 bezeichnet ist bei der Temperatur t^0 C.

für Wasser	$a^2 = 15{,}33215\,(1 - 0{,}001868066\,t)$	zwischen	0^0 u. 82^0 C.,
„ Aether	$a^2 = 5{,}3536\,(1 - 0{,}0052332\,t)$,	„	0^0 „ 35^0 C.,
„ Olivenöl	$a^2 = 7{,}4610\,(1 - 0{,}0014054\,t)$,	„	15^0 „ 150^0 C.

Mit diesen Brunner'schen Resultaten stimmen die von Frankenheim [3]) erhaltenen nahe überein.

Zwischen 0^0 und 4^0 C. fand Brunner die Aenderung von a^2 etwas grösser als im Mittel aus allen seinen Versuchen, was, wie er dies thut, dem Dichterwerden des Wassers bei dieser Temperaturänderung zugeschrieben werden kann. Eine solche grössere Aenderung hat auch C. Wolf beobachtet.

Die Brunner'sche Formel für Schwefeläther, welche für Tempe-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. III, [3.] p. 385. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 515. — [3]) Ebend. Bd. LXXII, S. 177.

raturen von 0° bis 35° C. erhalten wurde, giebt für 191,1° C. die Capillarerhebung gleich Null. C. Wolf[1]) hat beobachtet, dass gegen 190° oder 191° C. die Capillarerhebung vollständig verschwand; darüber hinaus fand er dass Depression mit convexer Oberfläche bis bei 200° C. die Flüssigkeit sich vollständig in Dampf verwandelte. Zu diesen Beobachtungen brachte Wolf die capillare Röhre in eine weitere unten zugeschmolzene, welche darauf oben in eine feine Röhre ausgezogen und dann, während der eingefüllte Aether kochte, zugeschmolzen wurde.

Bei Quecksilber hat Frankenheim[2]) gefunden, dass die Capillaritätsconstante a^2 mit der Temperatur wächst; er berechnet aus Beobachtungen, welche zwischen 107° und 164° C. angestellt wurden,

$$a^2 = 3{,}978\,(1 + 0{,}001329\,t).$$

Unter 100 Grad waren die Beobachtungsreihen sehr unregelmässig, was er dem hygroskopischen Wasser zuschreibt, mit welchem sich hierbei die Glaswand bedeckte.

5. Die Theorie verlangt, dass der Winkel, welchen das letzte Element der Oberfläche der Flüssigkeit mit der Wand bildet, für dieselbe Flüssigkeit und Wand constant sei, und es lässt sich zeigen, dass immer Berührung zwischen beiden Flächen stattfinden müsse. Das letzte haben die Beobachtungen überall gezeigt, wo Capillarerhebung eintritt; auch bei Quecksilber, das mit Wasser oder Weingeist bedeckt ist in Glas, berührt die convexe Oberfläche des Quecksilbers die Glaswand, wie schon früher von Gay-Lussac beobachtet wurde und neuerlich von Quicke bestätigt wurde. Beim Quecksilber an der trockenen Glaswand sollte aber dieser Winkel ein anderer sein, und man hat sich viele Mühe gegeben, die Constanz dieses Winkels nachzuweisen. Die Angaben der älteren Beobachtungen liegen zwischen 36° und 56° C. Quicke[3]), welcher diesen Winkel mit aller Sorgfalt mass, Glas und Quecksilber sorgfältig reinigte, fand diesen Winkel nach der genauesten von ihm gebrauchten Methode zwischen 27° 23′ und 57° 59′ verschieden und überdies veränderlich. Nach der obigen Behauptung sollte er Null sein; dass andere und so veränderliche Werthe gefunden wurden, muss seinen Grund in anderen Umständen haben, und dieser ist sehr wahrscheinlich die Elektricität, welche sich in dem Glase durch das Auflegen des Quecksilbertropfens oder durch die Reibung des Quecksilbers an der Glaswand entwickelt, und welche ganz andere Anziehungsgesetze befolgt, als die hier zu betrachtenden Molekularkräfte, welche nur in unmessbar kleiner Entfernung merkbar auftreten. Eine solche Elektricitätsentwickelung hat Quicke auch in der That bemerkt (S. 19 der angeführten Abhandlung); sie ist auch ohne Zweifel der Grund, warum alle Beobachtungen über die Depression des Quecksilbers in Glas, die Adhäsion desselben an Glasplatten viel weniger regelmässige Resultate geben als die bei anderen Flüssigkeiten.

6. Bei allen genauen Beobachtungen hat man bemerkt, dass die Capillarerhebung sich mit der Zeit ändert. So fand z. B. Desains die Höhe, bis zu welcher Wasser an einer verticalen Wand ansteigt, zu den Zeiten

$0^h 4' 30''$, $0^h 9'$, $0^h 32'$, $1^h 21'$ nach dem Eintauchen der Platte
3,815 3,795 3,720, 3,685^{mm}.

---

[1]) Ebendas. Bd. CII, S. 583. — [2]) Ebend. Bd. LXXV, S. 229. — [3]) Ebend. Bd. CV, S. 1.

Für den Moment des Eintauchens berechnet sich hiernach die Höhe 3,835, welches nach der Theorie der Werth von a bei der stattfindenden Temperatur des Wassers 12,5° C. sein sollte. Die Brunner'sche Formel giebt hierfür 3,870. Dieses Sinken kann seinen Grund in einer Aenderung der obersten Wasserschicht durch Aufnahme von Körpern aus der Atmosphäre haben, vielleicht gehört diese Erscheinung aber auch zu den Erscheinungen der elastischen Nachwirkung.

Man hat die Resultate der Theorie, welche wir hier übergehen, auf manche verwandte Gegenstände angewandt und mit der Erfahrung verglichen, so auf die Grösse der Tropfen, auf die Kraft, die man zum Abreissen der Adhäsionsplatten braucht, welche Buys-Ballot zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten beobachtet hat. Eine Anwendung hat Desains zur Correction der über Wasser oder Quecksilber in graduirten Röhren gemessenen Gasvolume gemacht, welche aber bei den Röhren, die nach der von Mohr angegeben Methode graduirt sind, unnöthig ist.

Bei der Messung des Druckes der Luft, eines Gases, des Dampfes misst man gewöhnlich die Höhe einer Quecksilbersäule, welche jenem Drucke das Gleichgewicht hält. Dabei muss aber die Depression des Quecksilbers zu der beobachteten Höhe addirt werden. Man hat versucht, dies durch Anwendung des Heberbarometers zu vermeiden, allein hier ist die Depression im offenen Schenkel eine andere als im geschlossenen, und überdies im ersten sehr veränderlich; alle Heberbarometer mit gleich weiten Schenkeln geben eine etwas zu grosse Höhe an. Bohnenberger[1]) hat die Quecksilberhöhen in verschiedenen Barometern mit denen in seinem Normalbarometer, das 14,5 Pariser Linien (= 32,71^{mm}) weit ist, verglichen und dabei für eine Temperatur von 21,75° bis 21,9° C. folgende Depressionen gefunden, die in dem Normalbarometer als Null betrachtet:

Durchmesser des Barometers	12,517	6,813	4,850^{mm}
Depression	0,0077	0,7512	1,3038^{mm}.

Bohnenberger giebt seine Messungen in Pariser Linien, wonach obige Zahlen umgerechnet sind. Die Tafeln von Bouvard, Bravais, Schleiermacher und Eckhardt[2]) stimmen nur wenig mit den obigen Zahlen überein, weshalb wir sie übergehen. Aus allem folgt nur das, dass man sich vom Einflusse der Depression durch gehörig weite Röhren unabhängig zu machen suchen müsse.

Die Constante der Capillarität ist das Maass einer bestimmten Wirkung der Molekularkräfte, welche in einer Flüssigkeit thätig sind. Unter den physischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen scheint daher auch diese Constante eine besonders hervorragende anzudeuten, von welcher so gut oder besser wie von manchen anderen ein naher Zusammenhang mit der Zusammensetzung erwartet werden darf. Wir lassen daher zum Schlusse noch die Zusammenstellung der Werthe derselben folgen, wie sie von Frankenheim[3]) für chemisch homogene Körper für 25° C. gegeben sind:

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 458. — [2]) Gehler's physik. Wörterbuch. Neue Auflage Bd. I, S. 909. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 217.

	Spec. Gew.	a^2		Spec. Gew.	a^2
Benzin . .	0,840	6,60	Wasser	0,997	14,67
Terpenthinöl	0,871	6,33	Schwefelkohlenstoff	1,253	4,84
Citronenöl .	0,820	6,63	Phosphorchlorür .	1,45	3,75
Steinöl . .	0,827	6,52	Schwefelchlorür .	1,687	4,95
Nelkenöl . .	1,030	6,69	Arsenchlorür . .	2,18	4,07
Eupion . .	0,655	5,7	Zinnchlorid . . .	—	2,50
Alkohol . .	0,800	5,73	Chlorstickstoff . .	1,34	3,9
Aether . .	0,716	4,77	Brom	3,0	4,5
Oxaläther .	1,093	6,05	Schwefel	2,14	5,8
Essigäther .	0,749	5,61	Quecksilber . . .	13,59	4,6

Hz.

Capnomor s. Kapnomor (Bd. IV, S. 309).

Caporcianit, von Savi[1]) als eigene Mineralspecies aufgestellt und von Anderson[2]) analysirt, wurde von J. J. Berzelius[3]) als Analcim betrachtet, worin ein geringer Theil des Natrons durch Kali und Magnesia ersetzt ist, obgleich das Mineral, als krummstrahlig beschrieben, nicht dem System des Analcim entsprach und von Anderson 11,3 Proc. Kalk neben 0,2 Natron, 0,4 Magnesia 1,1 Kali gefunden wurden. Später beschrieb Meneghini[4]) ein klinorhombisches Mineral vom Monte di Caporciano bei l'Imprunta in Toscana als Caporcianit, welches, nach Bechi, entsprechende Zusammensetzung hat. Es krystallisirt klinorhombisch, ähnlich dem Stilbit $\infty P = 82^0$, ist sehr vollkommen spaltbar, parallel $0P$ und $\infty P \infty$, vollkommen parallel ∞P; es bildet auch blättrige Massen. Fleischroth perlmutterglänzend, in Splittern durchscheinend. Härte = 3,5; specif. Gewicht = 2,470. In Säuren leicht löslich und gelatinirend; im Glaskolben erhitzt Wasser gebend; vor dem Löthrohr mit Aufblähen zu weissem Email schmelzbar. Beginnende Zersetzung offenbarte sich dadurch, dass bei leichtem Stoss die Krystalle in nadelförmige Stücke zerfielen. Hiernach ergab sich derselbe als Leonhardit[5]), wogegen H. Gerike[6]), den Caporcianit auch für Leonhardit haltend, beide als umgeänderten Laumontit betrachtet, der Wasser verloren hat. Wenn auch die letztere Ansicht noch in Frage steht, so ist dagegen die Identität des Leonhardit und Caporcianit um so wahrscheinlicher. *K.*

Capparis spinosa. Ein im südlichen Europa vorkommender Strauch, dessen Wurzelrinde einen neutralen dem Senegin ähnlichen Bitterstoff von scharfem kratzenden Geschmack enthalten soll. Die Blüthenknospen der Pflanze in Salz und Essig eingemacht, bilden die bekannten Kappern. Mit kaltem Wasser übergossen und destillirt, erhält man ein knoblauchartiges Destillat. Heisses Wasser entzieht den mit kaltem Wasser abgewaschenen Kappern Rutinsäure (s. d. Art.) und einen gallertartigen, den Pektinsubstanzen sich anschliessenden Körper. Auf den Kelchblättern der Knospen findet sich zuweilen feste Rutinsäure in weissen wachartig aussehenden Punkten (Rochleder und Hlasiwetz[7]). *Fe.*

---

[1]) Memorie per servire allo studio della constituzione fisica della Toscana. T. II, p. 53. — [2]) Berzelius Jahresber. 1842, S. 150. — [3]) Anwend. d. Löthrohrs. 4te. Aufl. S. 165. — [4]) Sillim. Amer. Journ. T. XIV, p. 62. — [5]) Kenngott's Uebersicht miner. Forsch. 1853, S. 73. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX S. 319. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 197.

Capral (vergl. auch Caprinaldehyd), Caproylhydrür, Capronsäurealdehyd, Capronoxydwasserstoff. Capral nennen Brazier und Gossleth den Aldehyd der Capronsäure, welcher sich neben Capron bei der Destillation von capronsaurem Kalk oder Baryt bilden soll; er ist hauptsächlich in dem bei der Rectification des rohen Caprons (s. Capron) zuerst übergehenden Antheil enthalten, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die ammoniakalische Lösung desselben, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt war, Spuren von Capronsäure giebt. *Fe.*

Capramid von Rowney, das Amid der Caprinsäure, s. Caprinamid.

Capranon, syn. mit Caprylon.

Capransäure, syn. mit. Caprylsäure.

Caprilsäure, syn. Caprylsäure.

Caprin, Caprinin, Caprinfett. Das Glycerid der Caprinsäure ist noch nicht rein dargestellt; es findet sich unzweifelhaft in der Butter, im Cocosnussöl und einigen anderen Fetten, die beim Verseifen Caprinsäure geben. In einem Fuselöl aus Rübenmelassenbranntwein und in einem käuflichen als Weinbeerenöl bezeichneten Product fand sich eine neutrale Verbindung, die beim Verseifen Caprinsäure bildet, neben einer geringen Menge eines nicht flüchtigen Products, dessen nähere Untersuchung die geringe Menge des ganzen Materials nicht erlaubte; die Elementaranalyse der Verbindung gab Zahlen (von 71,1 bis 71,7 im Mittel 71,4 Kohlenstoff und 11,6 bis 12,0 im Mittel 11,8 Wasserstoff), welche der Formel $C_{66}H_{62}O_{12}$ (berechnet 71,8 Kohlenstoff und 11,2 Wasserstoff) nahezu entsprechen; demnach wäre die Verbindung ein Tricaprin: $3(C_{20}H_{20}O_4) + C_6H_8O_6 - 6HO = C_{66}H_{62}O_{12}$ oder $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_{20}H_{19}O_2)_3 \end{matrix}\right\}$. Diese Verbindung, deren genaue Untersuchung Mangel an Material verhinderte, enthält kein Aethyl, sie fängt bei 250° bis 260° C. an zu sieden, der Siedepunkt bleibt aber nicht constant, sondern steigt, und ein grosser Theil destillirt zwischen 260° und 280° C. über; es findet hierbei aber eine Zersetzung statt, und das Destillat enthält daher freie Caprinsäure. Auf dem Platinblech erhitzt, zeigen die Dämpfe den Geruch des Acroleïns; mit Alkali verseift, geben sie Caprinsäure; ob zugleich dabei Glycerin auftritt, hat wegen der geringen Menge der Substanz nicht nachgewiesen werden können (Fehling). *Fe.*

Caprinaldehyd, Caprinylaldehyd, Capral. Der Aldehyd der Caprinsäure, $C_{20}H_{20}O_2$, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; nach Gerhardt's[1]) und Wagner's[2]) Angaben ward angenommen, dass das ätherische Oel von *Ruta graveolens* der Hauptmasse des sauerstoffhaltenden Oels nach Caprinaldehyd sei (vergl. d. Art.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 96. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 155; Bd. LII, S. 48; N. Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIII, S. 218; Chem. Centralbl. 1861, S. 32.

Rautenöl Bd. VI, S. 810). Erst später hat Williams[1]) behauptet, dass dieses Oel nicht Caprinaldehyd, $C_{20}H_{20}O_2$, sondern Euodylaldehyd, $C_{22}H_{22}O_2$, sei. Nach den Analysen von Hallwachs[2]) enthält das Rautenöl nicht $C_{20}H_{20}O_2$, sondern allerdings $C_{22}H_{22}O_2$, doch scheint dieser Körper nicht zu den Aldehyden zu gehören. In Bezug auf die Eigenschaften des Rautenöls, das bisher meist als Caprinaldehyd bezeichnet war, müssen wir auf diesen Artikel verweisen.

Nach neueren Angaben von Wagner wäre das Rautenöl doch Caprinaldehyd; es bildet mit Ammoniak nach ihm ein Caprinaldehyd-Ammoniak, aus dem durch Schwefelwasserstoff ein Thiocaprinaldehyd, $C_{60}H_{61}S_4N$ erhalten werden soll. Durch Behandeln mit Salzsäure und Blausäure soll sich eine dem Alanin entsprechende Verbindung bilden. *Fe.*

Caprinamid, Capramid von Rowney, das primäre Amid der Caprinsäure, Formel: $C_{20}H_{21}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, oder $C_{20}H_{19}O_2 . H_2N$, von Rowney entdeckt, der es Capramid nennt, welcher Name aber nicht hinreichend die Entstehung desselben aus der Caprinsäure andeutet, was bei dem ähnlichen Namen der Capryl- und Capronsäure doch sehr nothwendig erscheint; man muss daher den Namen in Caprinamid umändern. Das Caprinamid bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf eine weingeistige Lösung von Caprinsäure-Aethyläther; die Flüssigkeit trübt sich beim Stehen, und endlich scheidet sich Caprinamid krystallinisch ab; man lässt die Flüssigkeit zuletzt an der Luft verdampfen, und reinigt das erhaltene Amid durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Caprinamid bildet farblose glänzende Krystallschuppen, die nach dem Trocknen silberglänzend sind, sie sind in Wasser und wässerigem Ammoniak unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol. *Fe.*

Caprinsäure[3]), Rutinsäure von Chevreul, *Acide caprique*, *Acide rutique*, ist eine flüchtige Fettsäure. Formel: $C_{20}H_{20}O_4 = HO . C_{20}H_{19}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Nach Kolbe ist sie $HO . C_2(C_{18}H_{19})O_3$. Die Caprinsäure ward von Chevreul in der Ziegenbutter entdeckt, er gab ihr die Formel $C_{18}H_{15}O_4$, weil er sie nur unrein gemengt mit Caprylsäure erhielt; Lerch stellte die Säure zuerst rein aus der Kuhbutter dar und fand die richtige Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$. Die Caprinsäure ist dann später nachgewiesen im Cocosnussöl (Görgey), im Limburger Käse (Iljenko und Laskowsky), im Leberthran (Wag-

---

[1]) Phil. Trans. 1858, p. 199; Chem. Centralbl. 1858, S. 734. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 107.

[3]) Literatur: Journ. de pharm. T. III, p. 80. — Annal. de chem. et de phys. [2.] T. XXIII, p. 23. — Recherches sur les corps gras, Paris, 1823. p. 143, 220 u. 235. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 226; Bd. LVII, S. 64; Bd. LIX, S. 54; Bd. LXVI, S. 300; Bd. LXVII, S. 245; Bd. LXXIX, S. 236. — Journ. für prakt. Chem. Bd. XLV, S. 330; Bd. XLVI, S. 155; Bd. LIV, S. 211; Bd. LVII, S. 435; Bd. LXII, S. 262. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 560 u. S. 721; 1849, S. 435; 1851, S. 442; 1852, S. 463, 695 u. 705; 1853, S. 441; 1854, S. 445. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 293; 1847, S. 20; 1848, S. 801; 1849, S. 11; 1851, S. 950.

ner), im Fuselöl der schottischen Brennereien (Rowney), im Rübenbranntweinfuselöl theils frei, theils in Verbindung; ebenso in einem sogenannten Weinbeeröl (Fehling), im Kartoffelfuselöl (Johnson) und im Fussschweiss (Brendecke), auch im Fuselöl von Mais und Roggen (Wetherell). Die Caprinsäure kommt hier immer neben andern flüchtigen fetten Säuren vor. Sie bildet sich, aber auch wieder neben den anderen flüchtigen Fettsäuren, bei der trockenen Destillation von Oelsäure (Gottlieb), oder bei der Oxydation derselben oder der Choloïdinsäure mit Salpetersäure (Redtenbacher); in reichlicher Menge bildet sie sich bei der Oxydation des reinen Rautenöls mit Salpetersäure (Cahours, Gerhardt). Caprinsäure findet sich häufig neben Essigsäure, Buttersäure und anderen Säuren in dem Producte der Fäulniss organischer Stoffe; so bildete sie sich, als Fibrin mitKreide und Wasser längere Zeit bei 37°C. stand (Brendecke). Dass die flüchtigeren fetten Säuren Essigsäure, Buttersäure, u. a. unter den Fäulnissproducten öfterer nachgewiesen sind, als Caprinsäure, mag daran liegen, dass die Caprinsäure weniger flüchtig ist als diese, und beim Kochen mit Wasser nur langsam überdestillirt.

Die Caprinsäure ist nur in sehr geringer Menge in den flüchtigen durch Destillation mit Wasser erhaltenen Säuren der Butter oder des Cocosnussöls enthalten; ihre Gegenwart giebt sich hier zu erkennen, wenn das Destillat mit Ammoniak neutralisirt, mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag längere Zeit mit viel Wasser gekocht und die Lösung dann filtrirt wird; der caprinsaure Baryt scheidet sich, sobald die Flüssigkeit nur ein wenig abgekühlt ist, als ein feines weisses Pulver aus.

In grösserer Menge erhält man die Caprinsäure aus dem (Korn-?) Fuselöl schottischer Brennereien, wenn hier das Fuselöl abdestillirt, der Rückstand in der Retorte mit kaustischem Kali verseift und der Seifenleim mit Weinsäure versetzt wird; die noch unreine und braungefärbte Säure wird mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, durch Kochen mit viel Wasser gelöst, die Lösung siedend filtrirt, worauf das Salz krystallisirt, durch Umkrstallisiren gereinigt und dann durch Kochen mit kohlensaurem Natron in caprinsaures Natron verwandelt wird, aus welchem Salz sich die Säure durch Zusatz von Schwefelsäure abscheiden lässt.

Auf ähnliche Weise, nur etwas einfacher, erhält man die Caprinsäure aus dem Fuselöl mancher Rübenmelasse; das rohe Fuselöl wird zuerst mit kohlensaurem Natron gewaschen, um einige freie Fettsäuren zu entfernen; der Rückstaud, mit kaustischem Kali verseift, giebt fast reine Caprinsäure, die leicht nach der obigen Weise vollständig gereinigt wird.

Es kommt im Handel zuweilen auch ein „Weinbeeröl“ vor, welches in der Rumfabrikation verwendet werden soll, dessen Gewinnungsweise aber unbekannt ist; dieses Weinbeeröl verhält sich vollkommen wie der Rückstand aus dem Fuselöl des Rübenmelassenbranntweins; es giebt beim Verseifen mit Kali fast reine Caprinsäure (Fehling).

Nach Johnson erhält man die Caprinsäure aus dem dunkelbraunen schweren Oel, welches bei der Rectification des Kartoffelfuselöls zurückbleibt, nachdem bei 132° C. der Amylalkohol daraus abdestillirt ist; das Oel wird durch Kochen mit kaustischem Kali verseift, wobei Amyl-

oxydhydrat sich abscheidet und sich beim Kochen mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene ölige dunkelgefärbte Fettsäure mit etwas Wasser abgewaschen, in verdünntem wässerigen Ammoniak gelöst, mit Chlorbarium gefällt, worauf der Niederschlag ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Das reine Barytsalz wird dann, wie oben angegeben, in Natronsalz verwandelt, und dieses durch Schwefelsäure zersetzt.

Caprinsäure soll auch durch Erhitzen von Rautenöl mit Salpetersäure erhalten werden, doch wird hier leicht durch Oxydation von Kohlenstoff Pelargonsäure ($C_{18} H_{18} O_4$) gebildet (s. Caprinaldehyd).

Die Caprinsäure ist im reinen Zustande eine weisse krystallinische Masse, von schwachem Bockgeruch, der aber beim Erwärmen stärker hervortritt; sie löst sich nicht merkbar in kaltem Wasser, in kochendem Wasser (in 1000 Thln.) ist sie etwas löslich, scheidet sich beim Erkalten jedoch wieder in Blättchen ab, in Alkohol und Aether ist sie in jeder Menge löslich, beim Mischen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sie sich in Nadeln ab. Die Caprinsäure ist bei 27° C. nach Rowney, bei 30° C. nach Görgey schmelzbar, mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur in geringer Menge, für sich destillirt sie bei höherer Temperatur unverändert über.

Die Caprinsäure löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure ohne Zersetzung, Wasser scheidet die Säure unverändert ab. Wenn man Rautenöl kürzere Zeit mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich Caprinsäure; wenn man es längere Zeit mit dieser Säure kocht, so entsteht Brenzölsäure ($C_{20} H_{16} O_8$); Wagner schliesst daraus, dass Caprinsäure mit Salpetersäure gekocht zu Brenzölsäure oxydirt wird, ein Verhalten, welches dem der Buttersäure analog wäre, indem diese durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure wird. Nach Rowney löst Caprinsäure sich in concentrirter Salpetersäure, und scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert ab. Wirz[1]) erhielt Nitrocaprinsäure [$C_{20}(H_{19} . NO_4) O_4$] gemengt mit Nitrocaprylsäure als eine syrupdicke gelbröthliche Flüssigkeit durch Erhitzen der festen fetten Säuren des Cocosnussöls mit Salpetersäure.

Mit Phosphorperchlorid behandelt, giebt die Caprinsäure (Rutinsäure) eine flüchtige Flüssigkeit, $C_{20} H_{19} O_2 Cl$, Rutylchlorür von Laurent, welche beim Behandeln mit kaustischem Alkali Chlorkalium und caprinsaures Kali giebt. *Fe.*

Caprinsaure Salze. Die Caprinsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze; die Salze der alkalischen Erden sind schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol, und leicht krystallisirbar. Die caprinsauren Salze der schweren Metalle sind kaum löslich. Auch die getrockneten caprinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die getrockneten Salze der erdigen Alkalien werden dagegen nicht von Wasser befeuchtet; sie fühlen sich fettig an und werden beim Reiben elektrisch. Mit Alkohol vorher befeuchtet, vertheilen und lösen sie sich auch in Wasser.

Caprinsaures Aethyloxyd. Es bildet sich, wenn trockenes Salzsäuregas durch eine Lösung von Caprinsäure in absolutem Alkohol

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 289.

bis zur Sättigung geleitet wird; bei Zusatz von Wasser wird es abgeschieden, durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist eine ölige Flüssigkeit von 0,86 specif. Gewicht, sie löst sich in Alkohol und Aether; in Berührung mit Ammoniak zersetzt sie sich unter Bildung von Caprinamid (Rowney). Weitere Eigenschaften sind nicht anzugeben.

Caprinsaures Ammoniumoxyd ist schwierig neutral zu erhalten.

Caprinsaurer Baryt: $BaO . C_{20} H_{19} O_3$. Der caprinsaure Baryt wird durch Sättigen von wässeriger Caprinsäure mit Barytwasser erhalten, leichter aber durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium und Krystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser. Das beim freiwilligen Verdunsten aus seiner wässerigen Lösung und beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung erhaltene Salz bildet feine Nadeln oder Schuppen von Fettglanz, die auch beim Trocknen im Vacuum ihren Glanz behalten; das durch Fällung erhaltene Salz ist ein amorphes Pulver. Das Salz riecht stark nach Caprinsäure, getrocknet schwimmt es auf Wasser, ohne davon befeuchtet zu werden, löst sich deshalb auch nicht in Wasser, wenn es nicht vorher mit Alkohol benetzt ward. Das frische noch feuchte Salz löst sich in kochendem Wasser (in 200 Thln.) wie auch in Alkohol, es ist aber in Wasser viel weniger löslich als capronsaurer, caprylsaurer und buttersaurer Baryt und krystallisirt daher beim Verdampfen der kalten Lösung, so wie beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung vor den anderen Salzen. Das Salz wird durch trockene Destillation zersetzt, wobei neben verschiedenen Gasen ein neutrales rothgelbes Oel destillirt, und Kohle mit kohlensaurem Baryt zurückbleibt.

Caprinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{20} H_{19} O_3$. Es ist unlöslich in Wasser, wird daher durch Fällen des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Das trockene Salz ist ein amorphes weisses Pulver; es löst sich ein wenig in siedendem Alkohol, aus welcher Flüssigkeit es sich in rundlichen Körnern absetzt.

Caprinsaurer Kalk: $CaO . C_{20} H_{19} O_3$. Das Kalksalz wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser dargestellt. Es krystallisirt aus der siedenden Lösung in voluminösen schön glänzenden Blättchen, die sich in Wasser wie in Alhohol schwierig lösen.

Caprinsaures Kali ist sehr leicht löslich und krystallisirt nicht aus seinen Lösungen.

Caprinsaures Kupferoxyd ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, aber sehr löslich in Ammoniak.

Caprinsaure Magnesia: $MgO . C_{20} H_{19} O_3$. Das Magnesiasalz kann auch durch Fällen des Natronsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten werden. Es ist in siedendem Wasser und Alkohol etwas leichter löslich als das Barytsalz, und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung beim Erkalten.

Caprinsaures Natron, $NaO . C_{20} H_{19} O_3$, ist schon in der Kälte in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, und lässt sich nicht krystallisirt aus diesen Lösungen erhalten. Die heisse alkoholische Lösung giebt beim Erkalten eine opalisirende Masse; die wässerige Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine hornartige Masse, die auf der Oberfläche sich krystallinisch zeigt.

Caprinsaures Silberoxyd: $AgO.C_{20}H_{19}O_3$. Man fällt caprinsaures Natron oder Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag färbt sich am Licht und in der Warme; er ist unlöslich in kaltem, und sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser; nach Görgey wird die heisse Lösung beim Erkalten milchig, unter Abscheidung käseartiger Flocken. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich weisse nadelförmige Krystalle ab; die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystalle sind gefärbt, da die weingeistige Lösung sich schon beim Erwärmen färbt. Das feuchte Salz färbt sich am Lichte bald; das trockene Salz bleibt dabei unverändert. Das caprinsaure Silberoxyd löst sich leicht in wässerigem Ammoniak; beim Verdampfen der Lösung scheiden sich Krystalle ab, die nicht weiter untersucht sind.

Caprinsaurer Strontian, $SrO.C_{20}H_{19}O_3$, bleibt beim Verdunsten der neutralen Lösung von Caprinsäure in Strontianwasser zurück. Er löst sich wenig in Wasser, schmilzt in der Hitze, und zersetzt sich bei der trockenen Destillation. *Fe.*

Caprinylige Säure wäre die Säure, welche sich zum Caprinaldehyd und zur Caprinsäure verhält, wie die acetylige Säure zum Aldehyl und zur Acetylsäure. Nach Wagner entsteht wahrscheinlich neben Caprinsäure caprinylige Säure bei der Reduction von ammoniakhaltendem salpetersauren Silberoxyd durch Rautenöl. (S. Caprinaldehyd). *Fe.*

Caprinyloxyd wäre das Oxyd $C_{20}H_{19}O$, dessen Hydrat $(HO.C_{20}H_{19}O)$ der Caprinaldehyd ist (s. d. Art.).

Caprinylsäure, syn. Caprinsäure.

Caprocianit, syn. Caporcianit.

Caproën nennt Wurtz den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$, der sich zum Caproyl, $C_{12}H_{13}$, verhält wie das Aethylen, C_4H_4, zum Aethyl, C_4H_5 (s. Caproylen S. 754).

Caproïnsäure, syn. Capronsäure.

Capron. Capronon. Amylcaproyl von Gerhardt. Biamylcarbonoxyd nach Kolbe. Das Aceton oder Keton der Capronsäure ist (1850) von Brazier und Gossleth[1]) zuerst dargestellt und untersucht. Formel: $C_{22}H_{22}O_2$; nach Gerhardt ist es Caproylamyl: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$, nach Kolbe eine Verbindung von Amyl und Kohlenoxyd: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}C_2O_2$.

Nach Kolbe ist das Capron isomer mit Diamylaceton, aber wahrscheinlich nicht damit identisch.

Das Capron bildet sich bei der trockenen Destillation von capronsaurem Baryt oder Kalk neben kohlensaurem Baryt oder Kalk:

$$2(BaO.C_{12}H_{11}O_3) = 2BaO.C_2O_4 + C_{22}H_{22}O_2.$$



[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 256; Pharm. Centralbl. 1851, S. 290; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850. S. 399.

Der Vorgang ist aber nie so einfach; in Folge secundärer oder gleichzeitiger verschiedenartiger Zersetzung enthält das ölige Destillat immer neben Capron noch andere Producte, und es entwickelt sich während der Operation fortwährend brennbares Gas, wahrscheinlich hauptsächlich aus Propylen bestehend; namentlich bei raschem Erhitzen entwickelt sich viel Gas, und man erhält dann nur wenig und stark gefärbtes schwarzes harzähnliches Destillat. Es ist daher am besten, von dem Baryt- oder Kalksalz nur kleine Mengen auf ein Mal und vorsichtig zu erhitzen Das flüssige Product ist dann kaum oder schwach gefärbt, es wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; dabei beginnt das Sieden bei 120° C., der Siedepunkt steigt aber schnell auf 160° C.; von hier bis 165° C. geht der grössere Theil des Oels über, während zuletzt der Siedepunkt auf 170° C. steigt. Das bei 160° bis 165° C. übergegangene Destillat ist Capron, es enthält aber geringe Mengen fremder Substanzen, namentlich etwas Capral ($C_{12}H_{12}O_2$) beigemengt. Um es zu reinigen, wird es über Kalihydrat destillirt, wobei dann reines Capron als eine farblose Flüssigkeit übergeht; es ist leichter als Wasser, von eigenthümlichem Geruch, es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, ist unlöslich in Wasser, ertheilt diesem aber seinen Geruch. An der Luft bräunt sich das Capron; durch Salpetersäure wird es leicht zersetzt, starke Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ein, wobei sich salpetrige Säure entwickelt. Sobald diese Entwickelung aufhört, wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali neutralisirt, es scheidet sich ein neutrales aromatisch riechendes öliges Product ab, das noch nicht weiter untersucht ist. Wird die dabei erhaltene alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, so geht eine stark saure Flüssigkeit über, wahrscheinlich Nitrovaleriansäure enthaltend, das Silbersalz dieser Säure verpufft beim Erhitzen schwach; der Gehalt an Silber entspricht der Formel $AgO . C_{10}(H_8NO_4)O_3$. *Fe.*

Capronalkohol, syn. Caproylalkohol S. 754.

Capronaminsäure (entsprechend der Benzaminsäure), Amidocapronsäure nennt Kolbe das Leucin (s. Bd. IV, S. 836), welches er als $HO . C_{12}(H_{10} . H_2N)O_3$ betrachtet.

Capronitril, Cyanamyl, Amylcyanür. Das Capronitril, $C_{12}H_{11}N$ oder $C_{10}H_{11} . Cy$, welches die Elemente des capronsauren Ammoniumoxyds minus Wasser ($NH_4O . C_{12}H_{11}O_4 - 4HO$) enthält, ist noch nicht aus diesem Salze dargestellt; bis jetzt kennt man nur das damit identische Cyanamyl (s. Bd. I, S. 776). Nach Wurtz[1]) erhält man dies auch, wenn man überschüssiges reines Cyankalium in alkoholischer Lösung Zeit mit Jodamyl zum Sieden erhitzt.

Das so erhaltene reine Cyanamyl dreht die Polarisationsebene nach rechts, und zwar betrug bei einer Länge der Säule von 200 Millimeter die Ablenkung für den rothen Strahl = 3,17°.

Titanchlorid wirkt sehr heftig auf Cyanamyl ein, so dass selbst bei Abkühlung mit Eis eine Schwärzung stattfindet, es bildet sich eine dunkelbraune schlecht krystallisirte nicht sublimirbare Verbindung, $C_{12}H_{11}N . TiCl_2$.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LI, p. 358; Chem. Centralbl. 1858. S. 143.

Aehnlich wie gegen Titanchlorid verhält sich das Nitril gegen Zinnchlorid, die Verbindung $C_{12}H_{11}N . SnCl_2$ bildet dunkelbraune nicht sublimirbare Krystalle.

Antimonperchlorid wirkt selbst bei Abkühlung mit Schnee und Salz sehr heftig unter theilweiser Zersetzung ein, es bildet sich aber auch $C_{12}H_{11}N . SbCl_5$ (Henke)[1]. *Fe.*

Capronon s. Capron S. 745.

Capronoyl nennt Weltzien den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{11}$, den man im Capral (Aldehyd der Capronsäure) $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, und im Capron (Aceton der Capronsäure) $\left\{\begin{matrix}C_{12}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$ annehmen kann.

Capronsäure[2], Caproïnsäure, Amylcarbonsäure von Kolbe, *Acide caproique.* Eine flüchtige Fettsäure, von Chevreul in der Thierbutter (1818) zuerst aufgefunden. Formel: $C_{12}H_{12}O_4$ oder $HO.C_{12}H_{11}O_3$; nach Gerhardt: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$; nach Kolbe ist sie eine Amylkohlensäure: $HO . C_2O_3 \cdot C_{10}H_{11}$; man kann sie auch als eine Amylameisensäure ansehen: $HO . C_2(C_{10}H_{11})O_3$.

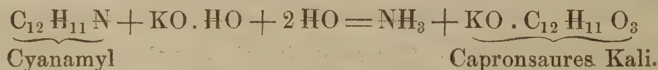
Chevreul hatte die Formel der Capronsäure zuerst zu $HO . C_{12}H_9O_3$ angegeben; Lerch fand die richtige Zusammensetzung. Die Säure findet sich in Verbindung mit Lipyloxyd in der Kuh- und Ziegenbutter, vielleicht noch in andereren Fetten (Chevreul. Lerch); in grösserer Menge, zum Theil frei, zum Theil als Glycerid in dem Cocosnussöl, in geringerer Menge im Fuselöl von Rübenmelassenspiritus (Fehling), im Limburger Käse und einigen anderen Käsesorten, die dieser Säure zum Theil ihren Geruch verdanken mögen (Iljenko nnd Laskowsky). Kraut[3] fand Capronsäure im Wasser welches organische Körper enthielt in merkbarer Menge; es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Säure so wie andere Fettsäuren in manchen Mineralwassern vorkommt. Die Capronsäure findet sich häufig bei Zersetzungen ande-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 284; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 330.

[2]) Literatur: Chevreul (1818), Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIII, p. 22; Recherches sur les corps gras. Paris 1823, p. 134 et p. 209. — Lerch, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 221; Pharm. Centralbl. 1844, S. 292. — Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 406. — Berzelius, Jahresber. Bd. XXVI, S. 619. — Redtenbacher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 50; Pharm. Centralbl. 1847, S. 19. — Schneider, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 112; Pharm. Centralbl. 1849, S. 476. — Guckelberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 70; Pharm. Centralbl. 1848, S. 37. — Tilley; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 108; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 309; Pharm. Centralbl. 1848, S. 645. — Arzbächer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 203; Pharm. Centralbl. 1850, S. 275. — Kolbe u. Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 288; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 301; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1847 u. 1848, S. 544 u. 559. — Brazier u. Gossleth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 250; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 214; Pharm. Centralbl. 1851, S. 289; Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. III, p. 210; Wurtz, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LI, p. 353; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 295; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 351. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 29.

rer Körper, sie entsteht hier immer neben anderen flüchtigen Fettsäuren, hauptsächlich neben Buttersäure, Essigsäure u. a. m.; sie bildet sich bei der Oxydation von Oelsäure mit Salpetersäure (Redtenbacher), oder bei Einwirkung von Salpetersäure auf die flüchtigen Destillationsproducte von Rüböl (Schneider), so wie bei der Behandlung von Oenanthol- oder Oenanthylsäure mit starker Salpetersäure (Tilley); ferner bei der Destillation von Caseïn mit Braunstein und Schwefelsäure (Guckelberger), so wie bei der Oxydation von Mohnöl mit Chromsäure (Arzbächer); Marsson glaubt, ein Mal Capronsäure im rohen Bernsteinöl gefunden zu haben; ob sie sich wirklich bei der trockenen Destillation von Bernstein bildet, dürfte weiter zu untersuchen sein. Besonders wichtig ist die von Frankland und Kolbe zuerst beobachtete Bildung der Capronsäure aus Amylcyanür (Capronitril) durch Einwirkung von Kalilauge:



$$\underbrace{C_{12}\,H_{11}\,N}_{\text{Cyanamyl}} + KO.HO + 2\,HO = NH_3 + \underbrace{KO.C_{12}\,H_{11}\,O_3}_{\text{Capronsaures Kali.}}$$

Aus Thierbutter erhält man die Capronsäure, wenn man die durch Verseifen und Destillation mit Wasser erhaltenen flüchtigen Fettsäuren mit Barytwasser sättigt, und durch Krystallisation die leichter löslichen Barytsalze (buttersaures und capronsaures Salz) von den schwerer löslichen (caprylsaures und caprinsaures Salz) trennt; zu dem Ende wird das erhaltene Barytsalz mit der sechsfachen Menge Wasser gekocht, von dem nicht gelösten Salz abfiltrirt, worauf beim Erkalten fast reines capronsaures Salz in luftbeständigen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, während buttersaures Salz in Lösung bleibt; durch Umkrystallisiren wird das Salz leicht gereinigt. Zur Darstellung der freien Säure wird das Barytsalz mit schwefelsaurem Natron zersetzt, und das capronsaure Natron mit Zusatz von Schwefelsäure destillirt. Enthält das capronsaure Salz noch buttersaures Salz beigemengt, so geht zuletzt die reinere Capronsäure über; es ist bei Anwendung von unreinem Salz zweckmässig, eine ungenügende Menge Schwefelsäure zuzusetzen, da nämlich das capronsaure Salz vor dem buttersauren zerlegt wird und das letztere also bei mangelnder Säure im Rückstande bleibt (Liebig).

Die Capronsäure wird am leichtesten aus dem Cocosnussöl erhalten, man verseift es mit kaustischer Natronlauge von mindestens 1,12 specif. Gewicht, zersetzt die mit Wasser gemengte Seife in einer Destillirblase mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, so lange das Destillat noch sauer ist. Nach der Neutralisation mit Barytwasser dampft man die Lauge ein, wobei sich zuerst der viel schwerer lösliche caprylsaure Baryt abscheidet, während das capronsaure Salz in Lösung bleibt und beim langsamen Verdunsten in kugelförmigen Massen krystallisirt (Fehling). Nach Chiozza kann man das caprylsaure und das capronsaure Salz durch Behandeln mit Alkohol trennen, wobei das erstere fast vollständig ungelöst bleibt, das letztere sich leicht löst und durch Umkrystallisiren dann gereinigt wird. Die Capronsäure wird aus ihren Salzen durch Zusatz von wässeriger Schwefelsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, leicht als ölige Schicht abgeschieden, sie wird abgenommen und durch Abwaschen mit wenig Wasser und Rectificiren gereinigt.

Um aus Cyanamyl Capronsäure darzustellen, wird dieses Cyanür oder das unreine Product, welches durch Destillation von käuflichem Cyan-

kalium mit ätherschwefelsaurem Kali erhalten ist (s. Bd. I. S. 776) in einer Retorte mit weingeistiger Kalilösung etwa eine halbe Stunde gekocht; der Retortenhals ist aufwärts gerichtet und mit einem Kühlapparat so verbunden, dass die condensirten Producte in den Kolben zurückfliessen, während Ammoniak entweicht. Wenn der Retorteninhalt dann sich verdickt, so wird er mit Wasser verdünnt und gekocht, wobei Alkohol, Amylalkohol und Amylamin entweichen, während gelöstes capronsaures Kali, mit freiem Kali gemengt, zurückbleibt, welche Lösung beim Erkalten der concentrirten Lauge zu einer krystallisirten Masse erstarrt. Beim Zersetzen der Salzmasse durch mässig verdünnte Schwefelsäure scheidet sich die Capronsäure als ölige Schicht ab, die abgenommen und destillirt wird, wo dann bei 198° C. reine Capronsäure übergeht.

Die Capronsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, gleichzeitig an den Geruch von Essigsäure und von menschlichem Schweiss erinnernd, sie riecht ähnlich wie Cocosnussöl, welches seinen hervorstechenden Geruch hauptsächlich der freien Capronsäure zu verdanken scheint, die Säure hat einen stechend sauren hintennach etwas süsslichen Geschmack, und macht einen weissen Fleck auf der Zunge, ihr specif. Gewicht ist 0,922 bei 26° C. (Chevreul), 0,931 bei 15° C. (Fehling); sie braucht 96 Thle. Wasser von 7° C. zur Lösung, dagegen löst sie sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; sie erstarrt noch nicht bei 9° C. Die durch Zersetzung von Cyanamyl erhaltene Säure hat sonst alle Eigenschaften wie die aus Cocosnussöl und anderen Fetten abgeschiedene Capronsäure, nur unterscheidet sie sich in ihrem optischen Verhalten; während die letztere in dieser Beziehung unwirksam ist, hat die erstere ein Drehungsvermögen nach Rechts, und zwar beträgt dieses für die Säule von 200 Millim. Länge und den rothen Lichtstrahl 2°43. Das gleiche optische Verhalten wie die Capronsäure zeigt auch das daraus abgeschiedene Amyl (s. unten).

Die Capronsäure verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, die reine Säure aus Cyanamyl zeigt einen constanten Siedepunkt bei 198° C. (Brazier und Gossleth); die aus Cocosnussöl dargestellte Säure fängt bei 202° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt zuletzt aber auf 209° C., wahrscheinlich in Folge der Beimengung von anderen weniger flüchtigen Säuren; die Dichtigkeit des Dampfes ist zu 4,26 [1]) gefunden (berechnet 4,01 bei 4 Vol. auf 1 Aequivalent).

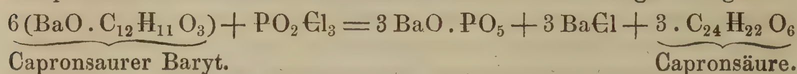
Die Capronsäure entzündet sich beim Erhitzen an der Luft leicht, für sich erhitzt, färbt sie sich. Concentrirte Salpetersäure löst die Capronsäure in der Kälte ohne sie zu zersetzen; auch Schwefelsäurehydrat löst die Fettsäure in der Kälte unter Wärmeentwickelung aber ohne Zersetzung, und Wasser scheidet sie wieder ab; beim Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure über 100° C. schwärzt sich die Masse und es entwickelt sich schweflige Säure. Capronsäure bei Gegenwart von Basen giebt mit Phosphoroxychlorid Capronsäureanhydrid (s. d.) bei der trockenen Destillation mit Baryt oder Kalk hauptsächlich Ca-

---

[1]) In dem Lehrbuch von Berzelius (Bd. V, 5. Aufl., 1848) ist S. 414 angeführt, dass das specif. Gewicht des Capronsäuredampfs zu 5,546 gefunden sei; das ist ein Irrthum, denn in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 406 u. 407 ist ausdrücklich angegeben, dass das specif. Gewicht zu 4,26 gefunden sei, 1 Liter Dampf daher 5,546 wiege.

pron (s. d. A.), so wie bei der Elektrolyse ihrer Salze verschiedene flüchtige Producte (s. unter Capronsaure Salze). *Fe.*

Capronsäureanhydrid, wasserfreie Capronsäure, capronsaures Caproyloxyd. Formel: $C_{12}H_{11}O_3$, richtiger $C_{24}H_{22}O_6$ $= C_{12}H_{11}O_3 \cdot C_{12}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_2 \\ C_{12}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Von Chiozza[1]) (1853) zuerst dargestellt in der Weise, dass er fein gepulverten capronsauren Baryt in einem Kolben mit der nöthigen Menge Phosphorchlorid übergiesst, wobei die Masse sich erwärmt. Man zieht dann den teigigen Brei mit alkoholfreiem Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung zur Abscheidung von beigemengtem Capronsäurehydrat mit etwas Kalilauge, trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium, und verdampft dann den Aether im Wasserbade. Die Zersetzung ist folgende:



$$\underbrace{6(BaO \cdot C_{12}H_{11}O_3)}_{\text{Capronsaurer Baryt}} + PO_2Cl_3 = 3\,BaO \cdot PO_5 + 3\,BaCl + \underbrace{3 \cdot C_{24}H_{22}O_6}_{\text{Capronsäure}}$$

Die wasserfreie Capronsäure ist eine ölige Flüssigkeit vom Geruch der wasserfreien Caprylsäure, aber zugleich etwas nach Cacaobutter riechend, sie ist leichter als Wasser, reagirt vollkommen neutral. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich unter Verbreitung aromatisch riechender Dämpfe und unter Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes. An feuchter Luft nimmt das Anhydrid bald Wasser auf und geht in Hydrat über, in wässerigen Alkalien löst es sich beim Kochen unter Bildung von capronsauren Salzen. *Fe.*

Capronsaure Salze, *Caproates.* Die capronsauren Salze: $RO \cdot C_{12}H_{11}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_2 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$, gleichen den Salzen der übrigen flüchtigen fetten Säuren; die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Weingeist und nicht krystallisirbar; die capronsauren Erdalkalien sind schwerer löslich als die analogen Salze der Buttersäure, aber leichter löslich als die der Caprin- und Caprylsäure. Die Verbindungen der Capronsäure mit schweren Metalloxyden sind unlöslich in Wasser. Alle trockenen capronsauren Salze fühlen sich fettig an und zeigen den Geruch der Säure, von welcher bei höherer Temperatur etwas entweicht.

Stärkere Säuren zersetzen die Salze unter Abscheidung von Capronsäure. Eine concentrirte Lösung von capronsaurem Kali durch den galvanischen Strom (von 6 Bunsen'schen Elementen) zersetzt, trübt sich, es entwickeln sich Gasbläschen, und es bilden sich Oeltröpfchen, die sich auf der Oberfläche sammeln. Die Gase enthalten Wasserstoff und Kohlensäure, gemengt mit einem aromatisch riechenden Körper; die ölige Flüssigkeit ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, das zwischen 120° und 165° vollständig überdestillirt, es enthält Amyl ($C_{20}H_{22}$) und wahrscheinlich capronsaures Amyloxyd. Mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wodurch Capronsäure zurückgehalten wird, und über Chlorcalcium getrocknet, erhält man ein aromatisches Oel, leichter als Wasser; es enthält noch verschiedene Substanzen, deren Siedepunkt zwi-

[1]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 630; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 206; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 259.

schen 150° und 160° C. liegt; bei der Rectification geht bei 155° C. hauptsächlich Amyl über (Brazier und Gossleth).

Capronsaurer Kalk und Baryt geben bei der trockenen Destillation Capron, zugleich bilden sich aber verschiedene andere Producte, theils flüssige wie Capral, theils brennbare Gase, vielleicht Propylen (s. Capron).

Capronsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{12} H_{11} O_3$. Diese Verbindung bildet sich leicht, wenn Capronsäure, in einem gleichen Gewicht starken Alkohol gelöst, mit $1/2$ Theil Schwefelsäure versetzt und die Mischung erwärmt wird. Der Aether scheidet sich auf der Oberfläche ab, und wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Er ist eine farblose Flüssigkeit von einem ananasähnlichen Geruch, gleich dem des Butteräthers, aber nicht so fein und mit einem Beigeruch nach Capronsäure; er hat ein specif. Gewicht von 0,882 bei + 18° C., siedet bei 162° C.; seine Dampfdichte beträgt 4,97, was 4 Vol. Dampf auf 1 Aequivalent entspricht.

Capronsaures Amyloxyd: $C_{10} H_{11} O . C_{12} H_{11} O_3$. Diese Verbindung ist als Nebenproduct erhalten bei Rectification der unreinen Capronsäure, welche mit Cyanamyl dargestellt war. Zur Abscheidung der Amylverbindung wird die rohe Capronsäure, wie sie nach Verseifen des Cyanamyls mit Kalilauge und Abscheiden mit Schwefelsäure erhalten ist, mit kohlensaurem Kali gesättigt; es sammelt sich auf der Lösung von capronsaurem Kali eine ölartige Flüssigkeit, das capronsaure Amyloxyd, welches über Chlorcalcium getrocknet wird. Es ist leichter als Wasser, siedet bei 211° C., schmeckt bitter, löst sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether.

Capronsaurer Baryt: $BaO . C_{12} H_{11} O_3$. Der capronsaure Baryt bildet sich beim Neutralisiren der Säure mit Barytwasser. Das Salz krystallisirt in langen Nadeln von Seidenglanz, die zuweilen mehr als einen Zoll Länge haben, oder in wawellitartigen halbkugeligen Drusen aus prismatischen Krystallen bestehend. Das lufttrockene Salz enthält noch 1 Aeq. Krystallwasser, welches erst bei 100° C. fortgeht. Beim Verdampfen über 30° C. bilden sich, nach Chevreul, Nadeln eines nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfreien Salzes. Beim freiwilligen Verdunsten des Barytsalzes bei niedriger Temperatur bilden sich zuweilen wasserhaltende Krystalle in Form grosser glänzender Blättchen, die aber an der Luft, unter Wasserverlust, sogleich milchweiss werden. Der capronsaure Baryt braucht bei 10° C. etwa 12 bis 15 Thle. Wasser zur Lösung, nach Chevreul 12,5 Thle. Wasser bei 10° bis 20° C. Aus der wässerigen Lösung entweicht beim Sieden mit den Wasserdämpfen Capronsäure, und es scheidet sich ein weisses Salz ab, welches selbst etwas über 100° C. ohne Zersetzung getrocknet werden kann, und sich leicht zerreiben lässt.

Capronsaures Kali, $KO . C_{12} H_{11} O_3$, bleibt nach dem freiwilligen Verdampfen der Lösung als eine in der Kälte durchsichtige beim Erwärmen undurchsichtig werdende Gallerte zurück.

Capronsaurer Kalk krystallisirt in stark glänzenden zum Theil quadratischen Blättchen, löst sich in 50 Theilen Wasser von + 14° C.

Capronsaure Magnesia, $MgO . C_{12} H_{11} O_3 + HO$, krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln, über Schwefelsäure getrocknet, scheint es noch 1 Aeq. Krystallwasser zu enthalten.

Capronsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{12} H_{11} O_3$. Dieser

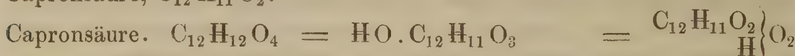
Aether bildet sich schnell bei Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Lösung von Capronsäure in Holzgeist in der Wärme, ganz in gleicher Weise wie das capronsaure Aethyloxyd. Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an den des Butteräthers, zugleich aber an den des Holzgeistes und der flüchtigen fetten Säure erinnert; es hat ein specif. Gewicht von 0,897 bei 18° C., und siedet bei 150° C.; das specif. Gewicht des Dampfes ist 4,49.

Capronsaures Natron, $NaO . C_{12} H_{11} O_3$, ist leicht löslich, aber nicht krystallisirbar.

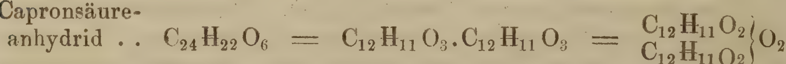
Capronsaures Silberoxyd, $AgO . C_{12} H_{11} O_3$, wird beim Fällen von capronsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd als ein käsiger Niederschlag erhalten, der, feucht erwärmt, sich nicht reducirt. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und löst sich nur beim Kochen mit viel überschüssigem Wasser, beim Erkalten krystallisirt es dann in prächtigen grossen Krystallblättchen, die gegen Licht und Wärme wenig empfindlich sind.

Capronsaurer Strontian, $SrO . C_{12} H_{11} O_3$, krystallisirt in Blättchen, die an der Luft undurchsichtig werden; verwittert verliert das Salz auch bei 100° C. nicht an Gewicht; es löst sich bei 10° C. in 11 Thln. Wasser, beim Erhitzen schmilzt es unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. *Fe.*

Capronyl nennt Weltzien das sauerstoffhaltende Radical der Capronsäure, $C_{12} H_{11} O_2$:



Capronsäure. $C_{12} H_{12} O_4 = HO . C_{12} H_{11} O_3 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{11} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$



Capronsäureanhydrid . . $C_{24} H_{22} O_6 = C_{12} H_{11} O_3 . C_{12} H_{11} O_3 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{11} O_2 \\ C_{12} H_{11} O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Capronylamin, syn. **Caproylamin** (s. S. 754).

Caproyl, Hexyl. Ein Kohlenwasserstoff von der Formel: $C_{12} H_{13}$ oder wahrscheinlich $C_{24} H_{26} = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}\right\}$; (1850) von Brazier und Gossleth[1]) entdeckt. Es ist das Radical des Caproylalkohols, der zur Capronsäure sich verhält wie der Aethylalkohol zur Essigsäure. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich unter den Producten der trockenen Destillation von Boghead-Cannelkohle (Williams[2]), und bildet sich bei Elektrolyse von Oenanthylsäure (Brazier und Gossleth), in welcher er als Paarling enthalten ist, so dass man diese Säure als eine Caproylkohlensäure (Kolbe) oder Caproylameisensäure (Wurtz) ansehen kann.

Zur Darstellung von Caproyl wird eine concentrirte Lösung von önanthylsaurem Kali elektrolysirt; dabei entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoff, es bildet sich einfach- und doppelt-kohlensaures Kali, und auf der Salzlösung scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die neben Caproyl noch andere Substanzen, wahrscheinlich auch önanthylsaures Caproyloxyd enthält. Das Oel wird abgenommen und in einer Retorte mit einer alkoholischen Lösung von Kali erhitzt, zuletzt zum Sieden, wobei Oel und Alkohol überdestilliren, während sich im Rück-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 268.
[2]) Phil. Mag. [4.] Bd. XIII, p. 134; Bd. XIV, p. 223; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 126; Chem. Centralbl. 1857, S. 254.

stande önanthylsaures Kali findet. Aus dem alkoholischen Destillat scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt wird, es fängt bei 170° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber allmälig auf 210° C.; bei 202° C. geht der grösste Theil der Flüssigkeit über; wird dieses Destillat dann nochmals rectificirt, so geht bei 202° C. das reine Caproyl über.

Das Caproyl is eine ölartige farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruch, und von 0,756 specif. Gewicht bei 18° C.; es zeigt einen constanten Siedepunkt von 202° C. Der Dampf hat ein specif. Gewicht von 5,83 (berechnet 5,87). Das Caproyl ist optisch unwirksam, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether.

Das Caproyl ist sehr beständig und geht auch nicht leicht Verbindungen ein; es wird von Schwefelsäure nicht angegriffen; Salpetersäure kann längere Zeit damit gekocht werden, ohne es zu zersetzen; selbst durch wiederholte Destillation mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nur unvollständig oxydirt; es bildet sich hierbei eine geringe Menge Capronsäure.

Brom wirkt nur in directem Sonnenlicht auf Caproyl ein. Durch Chlor wird das Caproyl schon am Tageslicht unter starker Entwickelung von Salzsäure angegriffen; es entsteht eine zähe Masse, welche sich beim Sieden zersetzt, indem sich viel Salzsäure entwickelt und Kohle zurückbleibt.

Das Caproyl bildet gepaarte Radicale; Wurtz[1]) hat zwei solcher Verbindungen dargestellt.

Butyl-Caproyl, $C_{20}H_{22} = \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}\right\}$, ist isomer mit Amyl, es bildet sich bei der Elektrolyse von gemengtem önanthylsauren und valeriansauren Salz und ist früher beschrieben (s. Bd. II, 2, S. 579).

Methyl-Caproyl, $C_{14}H_{16} = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}\right\}$, bildet sich in ähnlicher Weise wie das vorige Radical bei der Elektrolyse eines Gemenges von essigsaurem und önanthylsaurem Kali, das dabei auf der Temperatur von 0° C. erhalten wird; es bildet sich hier aber nur in geringer Menge, wohl deshalb, weil das essigsaure Salz viel beständiger ist, als das önanthylsaure. Das bei der Elektrolyse erhaltene angenehm riechende Oel wird rectificirt, und dabei der unter 100° C. übergehende Theil für sich aufgefangen. Dieses Oel wird mit Kalium behandelt und wiederholt fractionirt destillirt, wobei der gegen 85° C. destillirende Theil nahezu reines Methyl-Caproyl ist; es ergab die Dampfdichte 3,42 (berechnet 3,45).

Von Verbindungen des Caproyls ist bis jetzt nur Caproylamin (s. d. Art.) und das Caproyloxydhydrat, der Caproylalkohol, bekannt: $C_{12}H_{14}O_2 = C_{12}H_{13}O \,.\, HO$; ein Caproylwasserstoff, $C_{12}H_{14} = C_{12}H_{13} \,.\, H$, ist vielleicht unter dem flüchtigsten Theile des bei der Elektrolyse von önanthylsaurem Salz erhaltenen Oels enthalten; rein ist er aber noch nicht dargestellt. *Fe.*

Caproyl oder Caproïl nennt Gerhardt das in der Capronsäure enthaltene sauerstoffhaltende Radical $C_{12}H_{11}O_2$, und das Caproyl-

[1]) Annales de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 291; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1855, S. 575.

hydrür oder das Capral, den Aldehyd dieser Reihe; er nennt das sonst als Caproyl (s. oben) bezeichnete Radical Hexyl, und bezeichnet danach die Verbindungen. *Fe.*

Caproylalkohol, Caproyloxydhydrat. Ein in der Reihe der Alkohole $C_n H_{n+2} O_2$ gehörender Körper. Formel: $C_{12} H_{14} O_2$, d. i. $C_{12} H_{13} O . H O$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser Alkohol findet sich, nach Faget[1]) in dem Theil des rohen Fuselöls von Weintrestern, welcher zurückbleibt, nachdem bei 132°C. der Amylalkohol abdestillirt ist. Ueber die Art, ihn rein darszutellen, ist nichts bekannt.

Der Caproylalkohol soll eine farblose ölartige das Licht stark brechende Flüssigkeit sein, von aromatischem Geruch und 0,833 specif. Gewicht bei 0° C. und 0,754 bei 100° C., er ist unlöslich in Wasser; er destillirt zwischen 148° C. und 154° C. über, er verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer der Aetherschwefelsäure entsprechenden Caproyloxydschwefelsäure; mit Kalihydrat erhitzt, bildet er unter Wasserstoffentwickelung capronsaures Kali; durch Behandlung mit Chromsäure oxydirt sich der Caproylalkohol zu Capronsäure ($C_{12} H_{12} O_4$). *Fe.*

Caproylamin. Capronylamin. Von den Caproyl enthaltenden Ammoniakverbindungen ist bis jetzt nur das Tricaproylamin bekannt, ein tertiäres Amid, Formel: $C_{36} H_{39} N = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ C_{12} H_{13} \\ C_{12} H_{13} \end{matrix}\right\} N$. Von Gössmann und Petersen[2]) zuerst dargestellt durch trockene Destillation von saurem schwefligsauren Oenanthol-Ammoniak mit Kalk und Kalkhydrat. Man mengt die Oenantholverbindung mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen Kalk und Kalkhydrat, nach Petersen besser auf 1 Thl. der organischen Verbindung 3 Thle. Aetzkalk und 1 Thl. Kalkhydrat; eine grössere Menge von Aetzkalk veranlasst eine zu weit gehende Zersetzung; es destilliren dann harzige Kohlenwasserstoffe und es entwickelt sich viel Ammoniak; bei Anwendung von mehr Kalkhydrat als angegeben ist die Zersetzung und die Oxydation des Aldehyds nicht vollständig. Man bringt das Gemenge von mit Alkohol ausgewaschenem und getrocknetem sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniak (nicht mehr als etwa 15 Gramm auf ein Mal) mit der angegebenen Menge Kalk und Kalkhydrat in eine mit Lehm beschlagene Retorte, und erhitzt rasch bis über den Siedepunkt des Oenanthols; es geht neben wässeriger ammoniakalischer Flüssigkeit gelbes Oel über; sobald braune harzige Tropfen im Destillat erscheinen, wird die Destillation unterbrochen. Das erhaltene rohe Oel wird nun zur Entfernung von Ammoniak, Oenanthol und flüchtigen Kohlenwasserstoffen mit einer verdünnnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak einige Zeit gekocht, dann mit Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen im Wasserstoffgasstrome rectificirt. Das Destillat ist Tricaproylamin, verunreinigt durch geringe Menge schwer flüchtiger Kohlenwasserstoffe.

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 730; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 325. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 310; Bd. CXII, S. 312; Chem. Centralbl. 1857, S. 193; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 171 u. 490; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 388.

Diese Base lässt sich auch aus dem sauren-schwefligsauren Oenanthol-Ammoniak allein darstellen durch Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 260° C. bis 270° C.; die Masse enthält dann schwefelsaures Ammoniak, abgeschiedenen Schwefel, etwas unzersetzte schweflige Säure, Kohlensäure und einen öligen Körper, der bei der Destillation mit etwas Aetzkali Tricaproylamin liefert. Bei dieser Darstellungsweise bleibt ein Theil des Oenanthols unzersetzt. Doch wird bei vorsichtigem und nicht zu langem Erhitzen sogleich ein reineres Product erhalten als durch trockene Destillation mit Kalk.

Das Tricaproylamin ist eine bei durchfallendem Licht blassgelbe, bei auffallendem Licht grünlichgelbe Flüssigkeit; sie zeigt in hohem Grade die innere Dispersion des Lichts, riecht eigenthümlich ammoniakalisch, schmeckt laugenhaft aromatisch, und bewirkt hintennach ein Kratzen im Schlunde; sie ist leichter als Wasser, reagirt alkalisch, ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, sie bräunt sich an der Luft besonders bei Gegenwart von Wasser.

Das Tricaproylamin bildet mit den Säuren Salze, die sämmtlich zerfliesslich sind und leicht veränderlich; die Base fällt Eisenoxyd und Thonerde aus ihren Lösungen, und im Ueberschuss löst sie die letztere wieder auf.

Chlorwasserstoff-Tricaproylamin: $C_{36} H_{39} N . H Cl$. Die alkalische Lösung der Base wird mit Salzsäure neutralisirt trübe und roth, und scheidet das Salz als ölige Tropfen ab, die sich allmälig in ein dickes braunes Harz verwandeln. Das Salz konnte nicht fest erhalten werden, es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Chlorwasserstoff-Tricaproylamin-Platinchlorid: $C_{36} H_{39} N . H Cl + Pt Cl_2$. Zur Darstellung der Doppelsalze wird eine hinreichend verdünnte alkoholische Lösung der Chlorwasserstoffverbindung mit in Alkohol gelöstem Plantinchlorid versetzt; hierbei entsteht keine Fällung, die Lösung wird dann im Vacuum oder bei Abschluss der Luft über Schwefelsäure verdampft; hier scheidet sich das Platinsalz in gelben Krystallmassen aus, die oft durch beigemengtes braunes Harz verunreinigt sind; man erhält sie dann rein durch Abwaschen mit wasserfreiem Aether. Ist die Lösung sehr sauer, so scheidet sich die Platinverbindung in braunen ölartigen Massen aus, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge beim Uebergiessen mit Aether-Weingeist krystallinisch erstarren, und dann durch Abwaschen mit absolutem Alkohol rein erhalten werden. Ist die Lösung des Tricaproylaminsalzes zu concentrirt, so scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid sogleich ein dicker gelber Niederschlag ab, der allmälig wieder verschwindet, während sich die Flüssigkeit bräunt und ein Harz absetzt.

Das Chlorwasserstoff-Tricaproylamin-Platinchlorid bildet seidenglänzende gelbe oder orangerothe Schüppchen oder Blättchen. Es ist ziemlich leicht in heissem Wasser und in gewöhnlichem Alkohol löslich, löst sich schwerer in absolutem Alkohol, und ist fast unlöslich in Aether; die Lösungen haben eine schöne violette Farbe. Im reinen Zustande bleibt das Salz unverändert, sind die Krystalle unvollständig abgewaschen, so tritt leicht eine Verharzung ein.

Chlorwasserstoff-Tricaproylamin-Quecksilberchlorid. Wird salzsaures Tricaproylamin mit Sublimatlösung in alkoholischer Lösung versetzt, so scheidet sich ein öliger Körper ab, der schwerer

als Wasser ist; er löst sich leicht in Alkohol oder Aether; in der ätherischen Lösung bilden sich weisse fadenziehende an der Luft zerfliessende Massen.

Schwefelsaures Tricaproylamin scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Schwefelsäure in ölartigen Tropfen ab.

Tricaproyläthylammoniumjodür: $C_{40}H_{44}NI = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_{13})_3\\ C_4\ H_5\end{matrix}\right\} N.I.$ Das Jodür der Ammoniumverbindung wird erhalten, wenn man das Tricaproylamin mit überschüssigem wasserfreien Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre 24 bis 48 Stunden auf 100°C. erhitzt, oder wenn man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen lang mit einander in Berührung lässt. Es scheidet sich die neue Verbindung als ein rother ölartiger Körper ab, welcher durch Abdampfen im Vacuum zuletzt durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Jodäthyl befreit wird. Das so erhaltene Jodür ist eine kirschrothe neutrale Flüssigkeit, sie wird bei 30° bis 40°C. dünnflüssig, beim Erwärmen über 120°C. geht etwas Jod fort; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. *Fe.*

Caproylcarbonsäure nennt Kolbe die Oenanthylsäure, weil sie sich als Kohlensäure ansehen lässt, in welcher Oenanthyl ($C_{12}H_{13}$) eingetreten ist: $HO.C_2O_2(C_{12}H_{13})O$; sie lässt sich aber auch als eine Caproylameisensäure, $HO.C_2(C_{12}H_{13})O_3$, ansehen.

Caproylen[1]), Caproilen, Oleen von Fremy, Hexylen von Gerhardt, Caproën von Wurtz, Trone von Gmelin. Ein flüssiger Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{12}$. Dieser Körper, von Fremy[2]) entdeckt bildet sich wohl bei der trockenen Destillation der meisten Fette. Er wird neben Elaën durch trockene Destillation von Hydroleïnsäure oder Metoleïnsäure erhalten; man rectificirt das Destillat, um die weniger flüchtigen Brenzöle zurückzuhalten, wäscht es darauf mit schwacher Kalilauge zur Entfernung der flüchtigen Säure, worauf es über Chlorcalcium getrocknet, und endlich wiederholt durch fractionirte Destillation gereinigt wird, wobei immer das zuerst Uebergehende für sich aufgefangen wird.

Nach Wurtz[3]) findet sich dieser Kohlenwasserstoff auch unter dem öligen Product der Elektrolyse von önanthylsaurem Kali, und zwar geht es bei der fractionirten Destillation des mit Kali behandelten Oels zuerst etwa gegen 60°C. über. Nach Williams[4]) findet es sich auch in dem durch trockene Destillation von Bogheadkohle erhaltenen Steinkohlentheeröl.

Das Caproylen ist ein dünnflüssiges farbloses Oel von durchdringendem ekelerregendem fast arsenikalischem Geruch; es ist leichter als Wasser, kaum darin löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Es siedet bei 55°C., der Dampf hat ein specif. Gewicht von 2,87. Es ist sehr leicht entzündlich, und brennt mit weisser hier und da grün-

[1]) Caprylen als Synonym zu gebrauchen, wie in Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. V, S. 810, scheint unpassend, da der Name mehr auf Caprylsäure als auf Capronsäure hinweist. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 139. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 296. — [4]) Chem. Gaz. 1859, p. 119 u. 205; Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. CVIII, S. 385.

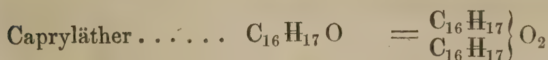
lich gefärbter Flamme. Es verbindet sich nicht mit Schwefelsäure, mit Chlor bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine flüssige Verbindung; mit Brom bildet es, nach Cahours[1]), eine Verbindung $C_{12}H_{12}Br_2$. *Fe.*

Caproylwasserstoff, Caproylhydrür, *Hydrure de caproile ou d'hexyle* (Wurtz). Ein dem Sumfgas homologer Kohlenstoff $C_{12}H_{14}$, vielleicht $(C_{12}H_{13})H$. Von Wurtz[2]) entdeckt und untersucht. Er ist metamer, aber nicht identich mit Aethylbutyl $(C_4H_5 . C_8H_9)$, bildet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Baryt auf Adipinsäure oder Oenanthylsäure. Man erhitzt die Adipinsäure mit einem Gemenge von 1 Thl. Baryt und 2 Thln. Sand, oder setzt die Oenanthylsäure langsam zu dem Gemenge von Baryt und Sand; bei der Einwirkung der Substanzen auf einander, die später durch allmälig bis zum Rothglühen gesteigertes Erwärmen unterstützt wird, geht ein öliges Destillat über, man rectificirt es und fängt dabei das zwischen 55° und 70° C. Uebergehende für sich auf; durch wiederholte Fractionirung dieser Flüssigkeit erhält man den Caproylwasserstoff als ein farbloses sehr bewegliches stark lichtbrechendes Liquidum von schwachem aromatischen Geruch, von 0,668 specif. Gewicht bei 0° C., es ist unlöslich in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol löslich; es siedet bei 56° bis 60° C., die Dampfdichte = 2,96 (berechnet 2,97); es brennt mit weisser blaugesäumter Flamme. Chlor wirkt zersetzend darauf ein unter starker Erwärmung, es bilden sich dickflüssige Substitutionsproducte; Brom wirkt ähnlich wie Chlor; Jod löst sich in dem Oele ohne es zu zersetzen. Phosphorperchlorid zersetzt den Caproylwasserstoff nur beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre über 100° C., es bilden sich dann neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid chlorhaltende Substitutionsproducte, Antimonperchlorid wirkt ähnlich. Concentrirter Chlor-, Jod- und Bromwasserstoff wirken nicht auf Caproylwasserstoff ein. Concentrirte Salpetersäure zersetzt ihn nicht merkbar; beide Flüssigkeiten lassen sich nicht mit einander mischen. Auch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet keine Nitroverbindungen. *Fe.*

Capryl, Octyl von Gerhardt. Das Radical des Caprylalkohols. Formel: $C_{16}H_{17}$ oder $C_{32}H_{34} = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$. Es bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf Caprylchlorür in der Kälte; durch Auspressen trennt man das Capryl von dem gebildeten Chlornatrium. Es ist flüssig, leichter als Wasser, und brennt mit hell leuchtender Flamme. Eine genauere Untersuchung des Capryls fehlt. Wird das Natrium erhitzt, so wird kein Capryl, sondern Caprylen, wahrscheinlich neben Caprylwasserstoff, erhalten: $(C_{32}H_{34} = C_{16}H_{16} + C_{16}H_{17}H)$.

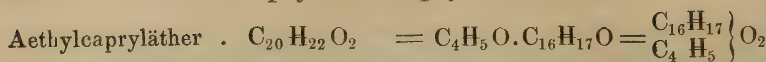
Von dem Capryl sind nur wenige Verbindungen bekannt:

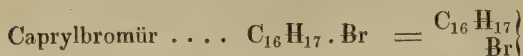

Caprylalkohol . . . . $C_{16}H_{18}O_2 = HO . C_{16}H_{17}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O_2$

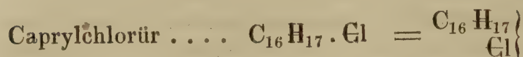

Capryläther . . . . . . $C_{16}H_{17}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}O_2$

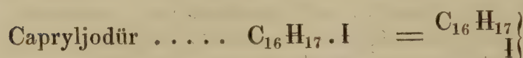
---

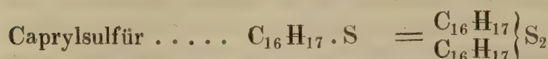
[1]) Compt. rend. T. XXVI, p. 291. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 435.




Aethylcapryläther . $C_{20}H_{22}O_2 = C_4H_5O.C_{16}H_{17}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_4\ H_5\end{matrix}\right\}O_2$

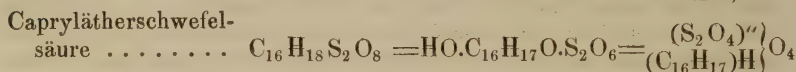

Caprylbromür . . . . $C_{16}H_{17}.Br = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Br\end{matrix}\right\}$


Caprylchlorür . . . . $C_{16}H_{17}.Cl = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Cl\end{matrix}\right\}$


Capryljodür . . . . . $C_{16}H_{17}.I = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\I\end{matrix}\right\}$


Caprylsulfür . . . . . $C_{16}H_{17}.S = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}S_2$


Caprylamin . . . . . . $C_{16}H_{19}N = C_{16}H_{17}.H_2N = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H_2\end{matrix}\right\}N$

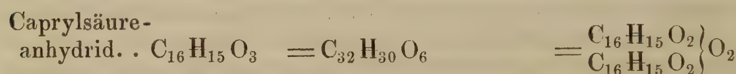

Aethylcaprylamin . $C_{20}H_{23}N = C_{16}H_{17}.C_4H_5.HN = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_4\ H_5\\H\end{matrix}\right\}N$

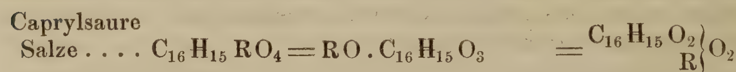

Caprylätherschwefelsäure . . . . $C_{16}H_{18}S_2O_8 = HO.C_{16}H_{17}O.S_2O_6 = \left.\begin{matrix}(S_2O_4)''\\(C_{16}H_{17})H\end{matrix}\right\}O_4$

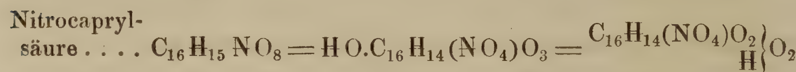
Essigsaures Capryloxyd. . . . . $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{17}O.C_4H_3O_3 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$

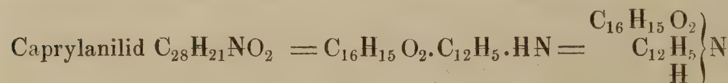
Capryl, nennt Gerhardt das sauerstoffhaltige in der Caprylsäure enthaltene Radical $C_{16}H_{15}O_2$; Verbindungen, welche dieses Radical enthalten, sind dann:


Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4 = HO.C_{16}H_{15}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

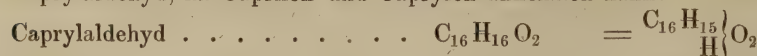

Caprylsäureanhydrid. . $C_{16}H_{15}O_3 = C_{32}H_{30}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\C_{16}H_{15}O_2\end{matrix}\right\}O_2$


Caprylsaure Salze . . . . $C_{16}H_{15}RO_4 = RO.C_{16}H_{15}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\R\end{matrix}\right\}O_2$


Nitrocaprylsäure . . . . $C_{16}H_{15}NO_8 = HO.C_{16}H_{14}(NO_4)O_3 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$


Caprylanilid $C_{28}H_{21}NO_2 = C_{16}H_{15}O_2.C_{12}H_5.HN = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$

Capryl nennt Weltzien das Radical $C_{16}H_{15}$, welches man im Caprylaldehyd, im Caprilon und Caprylen annehmen kann:


Caprylaldehyd . . . . $C_{16}H_{16}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}O_2$


Schwefligsaures Caprylaldehyd-Kali $C_{16}H_{15}KS_2O_6 = \left.\begin{matrix}(S_2O_2)''\\C_{16}H_{15}.K\end{matrix}\right\}O_4$

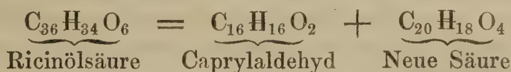

Caprylon . . . . $C_{30}H_{30}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}\\C_{14}H_{15}\end{matrix}\right\}O_2$

Fe.

Caprylaceton s. Caprylon (S. 771).

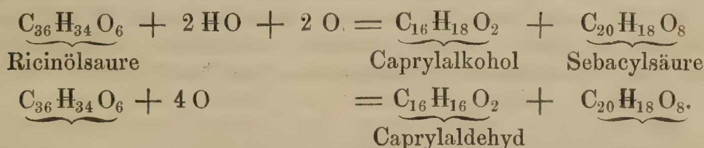
Capryläther s. **Capryloxyd** (S. 773).

Caprylaldehyd, Caprylwasserstoff, Caprylhydrür, Caprylhydrat. Zersetzungsproduct des Ricinusöls durch trockene Destillation mit Alkali. Formel: $C_{16}H_{16}O_2 = HO.C_{16}H_{15}O$ oder $C_{16}H_{15}O_2.H$. Dieser Körper ist zuerst von Limpricht[1]) dargestellt, später auch von Bouis[2]) untersucht; Beide halten ihn für den Aldehyd des Caprylalkohols; Städeler[3]) und später Dachauer[4]) fanden für diesen Körper wohl die empirische Zusammensetzung des Capryldadehyds, nach ihrer Ansicht ist es aber nicht dieser Aldehyd, sondern ein damit isomeres Methylönanthal, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$, das ist Oenanthal, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\H\end{matrix}\right\}$, in welchem Methyl an die Stelle von Wasserstoff getreten ist; nach Städeler's Untersuchung kommt wenigstens das durch trockene Destillation von essigsaurem und önanthylsaurem Natron dargestellte Product in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Ricinusöl erhaltenen Caprylaldehyd überein. Städeler fand unter den Destillationsproducten des Ricinusöls auch nicht Caprylalkohol, sondern Oenanthylalkohol. Wenn man aber, nach Bouis und Anderen, annehmen kann, dass sich hier auch Caprylalkohol bilde, so ist die gleichzeitige Bildung von Caprylaldehyd nicht unwahrscheinlich. Nach Bouis bildet sich der Caprylaldehyd ohne gleichzeitige Gasentwickelung hauptsächlich beim langsamen Erhitzen der Ricinusölseife, wenn die Temperatur dabei nicht über 225° bis 230° C. gesteigert wird, während beim raschen Erhitzen und höherer Temperatur neben vielem Gas vorzugsweise Caprylalkohol entsteht; nach ihm bildet sich dann neben dem Aldehyd nicht Sebacylsäure, $C_{20}H_{18}O_8$, sondern eine andere sauerstoffärmere Säure, $C_{20}H_{18}O_4$:



$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} = \underbrace{C_{16}H_{16}O_2}_{\text{Caprylaldehyd}} + \underbrace{C_{20}H_{18}O_4}_{\text{Neue Säure}}$$

Malaguti[5]) erhielt aus Ricinusölseife bald Caprylalkohol, bald den Aldehyd, fand aber auch im letzteren Fall im Rückstand Sebacylsäure; nach ihm ist die Zersetzung eine verschiedene, indem bald eine schwächere, bald eine stärkere Oxydation stattfindet:



$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsaure}} + 2\,HO + 2\,O = \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol}} + \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Sebacylsäure}}$$

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6} + 4\,O = \underbrace{C_{16}H_{16}O_2}_{\text{Caprylaldehyd}} + \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}.$$

Diese Annahme, dass hier im letzteren Fall eine stärkere Oxydation stattfinde, als bei der Bildung von Caprylalkohol, stimmt nicht mit der Angabe von Bouis, dass der Aldehyd sich aus der neutralen Seife bei trockener Destillation ohne Gegenwart von überschüssigem Alkali

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 242; Chem. Centralbl. 1855, S. 215; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 511. — [2]) Compt. rend. T. XLI, p. 603; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 99; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 34; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 512. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 241; Chem. Centralbl. 1858, S. 81; Jahresber. f. 1857, S. 359. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 269; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 305. — [5]) Cimento T. IV, p. 401; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 579.

bilde (s. unten); freilich entsteht, nach Bouis, hierbei eine sauerstoffärmere Säure als die Sebacylsäure. Die verschiedenen hier vorhandenen widersprechenden Angaben der Chemiker machen weitere Untersuchungen des Gegenstandes wünschenswerth.

Zur Darstellung des Caprylaldehyds wird das bei der trockenen Destillation von Ricinusölseife mit überschüssigem Kalihydrat (s. das Nähere unter Caprylalkohol S. 761) erhaltene rohe Destillat mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali oder Natron versetzt; der dabei sich bildende weiche Krystallbrei wird wiederholt zwischen Fliesspapier ausgepresst, mit Weingeist abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann in heissem Wasser gelöst, wobei das Salz zersetzt und dadurch Caprylaldehyd abgeschieden wird, den man über Chlorcalcium trocknet und dann rectificirt.

Nach Bouis ist es zweckmässig, wenn man Caprylaldehyd darstellen will, die durch Aussalzen von überschüssigem Alkali befreite Ricinusölseife für sich zu destilliren, oder, weil diese sich stark aufbläht, besser die durch Fällung daraus erhaltene Barytseife zu verwenden, weil hierbei kein Aufblähen stattfinden soll. Das so erhaltene Destillat wird dann durch Behandeln mit Alkali-Bisulfit gereinigt.

Der Caprylaldehyd ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von gewürzhaftem, nach Bouis an Bananen erinnerndem Geruch, und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,818 bei 18° C. (Bouis), 0,820 (Limpricht), er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in fetten Oelen; siedet bei 171° C. bei gewöhnlichem Luftdruck (Bouis), bei 178° C. (Limpricht); seine Dampfdichte = 4,5; brennt an der Luft erhitzt mit hell leuchtender nicht russender Flamme.

Der Caprylaldehyd wird an der Luft gelb und sauer, besonders in der Wärme; beim Durchleiten von reinem Sauerstoff durch erhitzten Aldehyd findet eine heftige Einwirkung statt, die sich sogar bis zur Explosion steigern kann.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Caprylaldehyd ein, es bilden sich dieselben Producte wie bei der gleichen Behandlung des Caprylalkohols. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, wird der Aldehyd zum Theil oxydirt, zum Theil lässt er sich unverändert abdestilliren.

Mit Phosphorperchlorid behandelt giebt er ein in Wasser unlösliches Oel, $C_{16}H_{16}Cl_2$, welches zwischen 190° bis 200° C. überdestillirt, es hat sonach die Zusammensetzung und den gleichen Siedepunkt wie das aus Caprylen in gleicher Weise erhaltene Product (s. S. 769).

Mit Kalihydrat erhitzt, giebt der Caprylaldehyd eine braune schwammige nicht destillirbare Masse, aus der Wasser ein braunes Oel abscheidet, welches sich ganz gleich verhält wie das Oel, welches bei Reinigung von Caprylalkohol mit Kali im Rückstand bleibt.

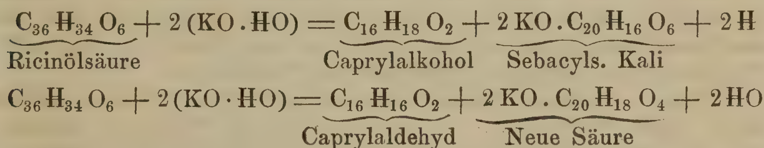
Eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat giebt mit Caprylaldehyd einen Silberspiegel.

Der Caprylaldehyd verbindet sich ohne Temperaturerhöhung mit den doppelt-schwefligsauren Alkalien; die Verbindungen sind im Ueberschuss der zweifach-schwefligsauren Alkalien nicht löslich, durch Wasser werden sie zersetzt.

Schwefligsaures Caprylaldehyd-Kali, $C_{16}H_{16}O_2.KO.2SO_2 + 2HO$, bildet sich beim Schütteln des Aldehyds mit einer concentrirten wässerigen Lösung des sauren schwefligsauren Salzes, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der zwischen Papier abge-

presst und mit Alkohol abgewaschen wird. Die Verbindung lässt sich nicht umkrystallisiren, sie verliert an der Luft schweflige Säure, durch heisses Wasser wird sie zersetzt, wobei der Caprylaldehyd sich abscheidet. *Fe.*

Caprylalkohol, Capryloxydhydrat, Octylhydrat, Octylalkohol. Eine flüchtige Flüssigkeit, (1851) von Bouis entdeckt; Formel: $C_{16}H_{18}O_2 = C_{16}H_{17}O \cdot HO$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser Alkohol, der sich zur Caprylsäure verhält, wie der Aethylalkohol zur Essigsäure, findet sich nach Faget neben Oenanthylalkohol in dem Theil des Fuselöls aus Weintrebern, der zwischen 160⁰ und 165⁰ C. übergeht, ist von Bouis als Zersetzungsproduct des Ricinolamids, später der Ricinölsäure bei der Destillation mit Alkali erhalten; es ist nach ihm von Squire, von Moschnin und von Dachauer in gleicher Weise dargestellt und untersucht; mehrere andere Chemiker, Railton, Wills, erhielten in der angegebenen Weise nur Oenanthylalkohol; Limpricht fand, dass die Ricinölsäure bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat nicht Caprylalkohol, sondern Caprylaldehyd gab; nach Bouis' späterer Untersuchung entsteht dieser letztere Körper allerdings, wenn Ricinusöl mit dem Alkalihydrat sehr langsam und nicht über 225⁰ bis 230⁰ C. erhitzt wird, während beim raschen Erhitzen des Oels mit überschüssigem Alkali, bis dieses schmilzt, unter Entwickelung von Wasserstoff Caprylalkohol entsteht; nur in letzterem Falle bildet sich auch Brenzölsäure; bei der Bildung von Caprylaldehyd findet sich dagegen im Rückstande eine sauerstoffärmere Säure, die noch nicht weiter untersucht ist. Die Zersetzungen lassen sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:



$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol}} + \underbrace{2\,KO.C_{20}H_{16}O_6}_{\text{Sebacyls. Kali}} + 2\,H$$

$$C_{36}H_{34}O_6 + 2(KO \cdot HO) = \underbrace{C_{16}H_{16}O_2}_{\text{Caprylaldehyd}} + \underbrace{2\,KO.C_{20}H_{18}O_4}_{\text{Neue Säure}} + 2\,HO$$

Städeler[1]) giebt an, dass sich aus der Ricinölsäure neben brenzölsaurem Salz Methylönanthol ($C_{16}H_{16}O_2$) und Wasserstoff (4 Aeq.), oder Oenanthylalkohol ($C_{14}H_{16}O_2$) und dann Methylwasserstoff (C_2H_4) bilde.

---

[1]) Bouis, Compt. rend. T. XXXIII, p. 141; T. XXXVIII, p. 935; T. XXXIX, p. 288; T. XLI, p. 603; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 100; T. XLVIII, p. 99; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 303; Bd. XCII, S. 395; Bd. XCVII, S. 34; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 46; Bd. LXII, S. 268; Bd. LXVII, S. 239; Pharm. Centralbl. 1851, S. 796; 1854, S. 481; 1855, S. 897; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 445; 1854, S. 581; 1855, S. 512 u. 525. — Squire, Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 108; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 400; Jahresber. 1854, S. 583. — Moschnin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 111; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 207; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 505. — Dachauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 269; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 248; Chem. Centralbl. 1858, S. 554; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 305. — Railton, Chem. Soc. Qu. Journ. T. VI, p. 205; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 507. — Wills, Chem. Soc. Qu. Journ. T. VI, p. 307; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 508. — Limpricht, s. bei Caprylaldehyd. — Städeler, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 241; Chem. Centralbl. 1858, S. 81. — Faget, Compt. rend. T. XXXVII, p. 730; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 325.

Der Caprylalkohol bildet sich bei trockener Destillation der Ricinölsäure mit Kalihydrat; da der grössere Theil des Ricinusöls aus der genannten Säure besteht, so kann man einfacher statt der reinen Oelsäure und Alkali unmittelbar die durch Verseifen von Ricinusöl mit Kali oder Natronhydrat erhaltene Seife anwenden, man mengt diese Seife noch mit überschüssigem Alkalihydrat, so dass man etwa 1 Thl. des letzteren auf 2 Thle. des angewandten Oels hat. Dieses Gemenge wird nun in einer hinreichend grossen Retorte, oder besser in einer kupfernen Blase mit Helm vorsichtig destillirt. Beim Erhitzen zeigt sich zuerst ein champignonartiger Geruch, während die Masse sich aufbläht, das Schäumen hört dann bei steigender Temperatur auf, und nun findet eine starke Entwickelung von Wasserstoffgas statt, zugleich destillirt mit Wasser ein farbloses leichtes Oel über; man fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Temperatur über 250° C. steigt, und sich scharf und unangenehm riechende weisse Dämpfe zeigen; bei stärkerem Erhitzen würden sich weitere Zersetzungsproducte des Rückstandes, der hauptsächlich Sebacylsäure oder auch Palmitinsäure und andere Producte enthält, zeigen. Ueberhaupt ist die Zersetzung nie ganz einfach, das Destillat wie der Rückstand sind ein Gemenge von verschiedenen Substanzen, da bei verschiedener Temperatur sich verschiedene Producte bilden, es aber nicht möglich ist, durch die ganze Masse eine gleiche Temperatur zu haben. Man muss bei der Destillation vorsichtig verfahren, dass die Reaction nicht zu lebhaft wird, weil sonst in Folge des zu starken Aufschäumens die Seife übersteigen und das Kühlrohr verstopfen könnte, was wegen der starken Gasentwickelung leicht ein Auseinanderschleudern des Apparats zur Folge haben würde. Die auf dem wässerigen Destillat schwimmende ölige Flüssigkeit ist nun unreiner Caprylalkohol; Bouis erhielt von 5 Pfund Ricinusöl etwa 1 bis $1\frac{1}{4}$ Pfund des unreinen Alkohols, und zwar erhielt er die gleiche Ausbeute aus amerikanischem, französischem, englischem und deutschem Ricinusöl; Moschnin giebt dasselbe Verhältniss des Products an.

Der so erhaltene Caprylalkohol ist nicht ganz rein, er enthält einige fremde Substanzen, die zum Theil aus den Fettsäuren herstammen, welche der Ricinölsäure im Ricinusöl beigemengt sind. Man rectificirt den Alkohol wiederholt am besten über Kalihydrat, bis er sich hierbei zuletzt nicht mehr färbt, Bei der Destillation geht zuerst eine Flüssigkeit über, die Silbersalz reducirt, vielleicht Oenanthol enthaltend; der reine Caprylalkohol destillirt dann bei ungefähr 170° bis 180° C. über; beim Alkali bleibt endlich eine braune zähe Masse zurück, die beim Behandeln mit Wasser sich vom Kali trennt, beim Erhitzen für sich schwarz wird, aber erst über 360° C. destillirt, wobei eine ölartige Substanz von 0,86 specif. Gewicht übergeht, die leicht in Aether, aber wenig in Alkohol löslich ist.

Der Caprylalkohol ist eine klare farblose Flüssigkeit von aromatischem aber unangenehmem Geruch, von 0,823 specif. Gewicht bei 19° C., wirkt nicht polarisirend; er hinterlässt auf Papier einen Fettflecken wie die ätherischen Oele, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Essigsäure. Der Caprylalkohol kocht bei 180° C. nach Bouis, 178° C. nach Moschnin; das specif. Gewicht seines Dampfes ist 4,80 (berechnet 4,51); der Alkohol brennt an der Luft erhitzt mit weisser Flamme, er löst Jod, Schwefel, Phosphor und Harze, auch weichen Copal, harter Copal schwillt darin zuerst auf und löst sich endlich.

Chlorcalcium löst sich darin, wobei sich eine in sehr schönen durchsichtigen Krystallen krystallisirbare Verbindung bildet; sie löst sich in dem Alkohol leichter in der Kälte als in der Wärme; durch Erhitzen oder durch Zusatz von Wasser wird sie wieder zerlegt in Chlorcalcium und Caprylalkohol. An der Luft wird der Alkohol bei längerem Stehen gelb; reiner Alkohol aber weniger leicht, als wenn er Caprylaldehyd enthält.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Caprylalkohol ein, es entwickelt sich salpetrige Säure, und es bilden sich je nach Concentration der Säure und Dauer der Einwirkung neben anderen Producten verschiedene fette Säuren; von letzteren wurden namentlich Buttersäure, Oenanthylsäure und Caprylsäure nachgewiesen, vielleicht bilden sich auch die dazwischenliegenden Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$, Caprylsäure entsteht, wie es scheint, immer neben den anderen Säuren; sie allein zu erzeugen, scheint noch nicht gelungen zu sein. Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure sollen auch Pimelinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure erhalten werden.

Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure bildet sich neben einer leichteren öligen Schicht, die einen deutlichen Geruch nach Blausäure zeigt, eine schwere wässerige Schicht, aus welcher sich weisse Krystalle absetzen, die identisch sein sollen mit denen, welche bei der Behandlung von Caprylen mit Salpetersäure sich bilden.

Concentrirte Schwefelsäure löst sich leicht in Caprylalkohol, die Flüssigkeit färbt sich zuerst roth, wird immer dunkler, und wenn man nicht abkühlt, so entwickelt sich gewöhnlich schweflige Säure. Das Gemenge enthält neben freier Schwefelsäure Capryloxydschwefelsäure, Caprylen und schwefelsaures Capryloxyd. Lässt man die Säure mit dem Alkohol (gleiche Theile) 24 Stunden stehen, und giesst die Flüssigkeit dann in concentrirtes wässeriges kohlensaures Kali, so bilden sich in der Ruhe drei Schichten, unten scheidet sich krystallisirtes schwefelsaures Kali ab, und darüber eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem und von kohlensaurem Kali; die obere Schicht, etwa das zweifache Volumen des angewendeten Alkohols ausmachend, ist ein gelbes Oel, ein Gemenge von Caprylen und schwefelsaurem Capryloxyd mit darin gelöstem capryloxydschwefelsauren Kali; beim Waschen mit Wasser löst sich das letztere Salz auf, es bleibt ein gelbes in Alkohol lösliches in Kalilauge unlösliches Oel zurück, welches bei der Destillation sich zersetzt, wobei Caprylen und schweflige Säure sich entwickeln, während reine Kohle zurückbleibt.

Rauchende Schwefelsäure mit Caprylalkohol gemengt, färbt sich roth, aber schwärzt sich nicht, es bildet sich hier hauptsächlich Caprylschwefelsäure; bei länger andauernder Einwirkung der Säure scheidet sich ein oben aufschwimmender öliger Körper ab, das Metacaprylen (s. d. S. 773) enthält.

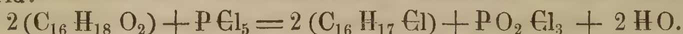
Geschmolzenes Zinkchlorid löst sich in Caprylalkohol zu einer klaren Flüssigkeit; in der Kälte zeigt sich keine weitere Einwirkung, beim Erhitzen auf 125° C. zerfällt der Caprylalkohol in Wasser und Caprylen ($C_{16} H_{16}$), das mit unzersetztem Caprylalkohol gemengt überdestillirt; durch wiederholte Destillation über Chlorzink kann man allen Caprylalkohol zerlegen.

Glasige Phosphorsäure bildet beim längeren Digeriren mit

Caprylalkohol eine Caprylphosphorsäure, deren Baryt-, Blei- und Kalksalze in Wasser löslich sind.

Wird Chlorgas in Caprylalkohol geleitet, so erwärmt sich die Masse so wenig, dass eine Abkühlung nicht nöthig ist, es bildet sich zuerst Chlorwasserstoff und Caprylchlorür, wahrscheinlich auch Caprylaldehyd. Behandelt man den Alkohol so lange mit Chlor, bis dieser auch bei directem Sonnenlicht nicht mehr absorbirt wird, so erhält man eine dichte zähe, nach dem Waschen weisse Masse, die sehr stark und durchdringend riecht, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist; dieser Körper hat die Zusammensetzung eines fünffach gechlorten Caprylaldehyds, $C_{16}H_{11}Cl_5O_2$; er ist also dem Chloral analog, Bouis nennt ihn daher Chlorocaprylal.

Phosphorperchlorid zersetzt den Caprylalkohol, unter heftiger Wärmeentwickelung bildet sich Caprylchlorür und Phosphoroxychlorid:



$$2(C_{16}H_{18}O_2) + PCl_5 = 2(C_{16}H_{17}Cl) + PO_2Cl_3 + 2HO.$$

Chlorwasserstoffgas wird von Caprylalkohol in reichlicher Menge absorbirt; beim Erhitzen bildet sich dann Caprylchlorür (s. d.)

Brom oder Jod zersetzen den Alkohol bei Gegenwart von Phosphor, es bildet sich Caprylbromür oder Capryljodür neben unterphosphoriger Säure.

Kalium löst sich in Caprylalkohol unter Entwickelung von Wasserstoffgas, die Masse wird teigig durch Bildung von Capryloxyd-Kali: $KO . C_{16}H_{17}O$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ K \end{matrix}\right\} O_2$; die Masse ist zuerst weiss, wird aber bald gelb, und nach und nach selbst rothbraun. Mit Wasser versetzt, giebt diese Verbindung Caprylalkohol und Kali.

Natrium in Caprylalkohol gebracht, wirkt sehr langsam ein, das Metall wird aber schnell so glänzend und weiss, wie frisch geschmolzenes Silber, und hält sich in der Kälte so unverändert; beim Erhitzen entwickelt sich reichlich Wasserstoff, die Flüssigkeit verdickt sich, und es bildet sich weisses Capryloxyd-Natron: $NaO . C_{16}H_{17}O$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$; diese Verbindung löst sich leichter in der Kälte als in der Wärme in Caprylalkohol, sie schmilzt nicht, bei Zutritt der Luft bräunt sie sich schnell.

Die Eigenthümlichkeit, in Caprylalkohol den vollständigsten Metallglanz anzunehmen, zeigt nur das Natrium, nicht das Kalium. Bouis schlägt vor, dem Steinöl, welches zum Aufbewahren von Natrium dient, einige Tropfen Caprylalkohol zuzusetzen, in welcher Flüssigkeit das Metall dann seinen Glanz behalten soll.

Mit Kali- oder Natronhydrat über 250° C. erhitzt, zerfällt der Caprylalkohol, es bildet sich Wasserstoff und flüchtiger Kohlenwasserstoff neben Säuren, die mit dem Kali verbunden zurückbleiben.

Kaustischer Kalk und Baryt wirken bei hoher Temperatur in ähnlicher Weise zersetzend auf Caprylalkohol ein.

Trockenes Silberoxyd wird beim Erhitzen durch Caprylalkohol unter Bildung eines Metallspiegels reducirt, nicht das salpetersaure Salz. *Fe.*

Caprylamin, Capryliak, Octylamin. Eine primäre Amidbase. Formel: $C_{16}H_{19}N$, oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Diese Base ist von Ca-

hours[1]) (1854) und fast gleichzeitig von Squire[2]) dargestellt und untersucht, später hat auch Bouis[3]) mehrere Verbindungen derselben erhalten.

Das Caprylamin bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Capryljodür, sowie beim Destilliren von caprylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali und Erhitzen des Destillats, welches cyansaures oder cyanursaures Capryloxyd enthält, mit Kali. Zur Darstellung der Base aus Jodcapryl erhitzt man dieses mit weingeistiger Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Glasröhren etwa zwei Tage lang auf 100° C., destillirt den grösseren Theil der Flüssigkeit ab, und destillirt dann den Rückstand, der Jodwasserstoff-Caprylamin enthält, mit Kali. (Cahours, Squire.)

Wird in Weingeist gelöstes Capryljodür mit Ammoniakgas gesättigt und die Lösung dann in einem zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich bald das Capryljodür als eine obenauf schwimmende Schicht ab, die aber bei fortgesetztem Erhitzen wieder verschwindet, so dass beim Erkalten die Flüssigkeit klar bleibt. Zuweilen bleibt eine Oelschicht auf der Lösung, die auch bei erneuerter Behandlung mit Ammoniak nicht verschwindet, und wie es scheint, Bi- oder Tricaprylamin enthält; man kann sie durch Abnehmen entfernen. Man verdampft dann die alkoholische Lösung und zersetzt das zurückbleibende Salz durch Kalilauge, wobei sich unreines Caprylamin abscheidet, das mit Wasser abgewaschen und durch Destilliren über Kali gereinigt wird (Bouis).

Das reine Caprylamin ist eine farblose bitter schmeckende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nach Cahours, ammoniakalischem, nach Squire, fischartigem, nach Bouis, bockartigem Geruch; es hat ein specif. Gewicht von 0,786, ist stark kaustisch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, es siedet bei 175° C. (Cahours, Bouis), bei 164° C. (Squire); es ist leicht brennbar.

Mit Aethyljodür verwandelt sich das Caprylamin in die Jodwasserstoffverbindung des Aethylcaprylamin: $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours).

Auch mit Benzoylchlorid oder Cuminylchlorid behandelt, giebt das Caprylamin secundäre Amide (Cahours).

Das Caprylamin hat stark basische Eigenschaften, sein Dampf bildet, wie Ammoniak, mit Salzsäuredämpfen dicke weisse Nebel; es fällt die Metallsalze und löst Chlorsilber. Es verbindet sich mit den Säuren zu Salzen, die sich leicht rein darstellen lassen.

Chlorwasserstoff-Caprylamin, Octyliumchlorür: $C_{16}H_{19}N . HCl$. Wird Salzsäure zu Caprylamin gegossen, so verbinden sich beide unter Erhitzung und Bildung dicker weisser Nebel; beim Verdampfen der neutralen Lösung im Vacuum wird die Masse zähe, später bilden sich grosse perlmutterglänzende zerfliessliche Blättchen.

Chlorwasserstoff-Caprylamin-Goldchlorid, Octylium-Goldchlorid, $C_{16}H_{19}N . HCl . AuCl_3$, bildet sich beim Vermischen

---

[1]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 254; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 399; Pharm. Centralbl. 1854, S. 670; Jahresber. 1854, S. 484. — [2]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 108; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 400; Pharm. Centralbl. 1855, S. 256; Jahresber. 1854, S. 485. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 139; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 526.

der Lösungen beider Salze; sind die Lösungen concentrirt, so erstarrt die Masse in Folge der Ausscheidung des Doppelsalzes, aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in glänzenden gelben dem Jodblei ähnlichen Blättchen ab. Das Salz ist zerfliesslich, es ist in Wasser und auch in Weingeist und Aether löslich; es schmilzt unter 100° C. zu einer rothen Flüssigkeit, entzündet sich bei stärkerem Erhitzen und brennt mit schöner Flamme. Im feuchten Zustande verändert das Salz sich schon am Lichte.

Chlorwasserstoff-Caprylamin-Platinchlorid, Octylium-Platinchlorid: $C_{16}H_{19}N . HCl . PtCl_2$. Das Doppelsalz wird durch Fällen von salzsaurem Caprylamin mit Platinchlorid erhalten als ein gelber, nach Bouis amorpher, nach Cahours krystallinischer Niederschlag; aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung wird das Salz in glänzenden goldgelben oder orangegelben Blättchen erhalten.

Das Salz ist wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leichter in Aether und Alkohol löslich; es schmilzt in der Wärme und giebt eine schwarze leicht brennbare Masse.

Jodwasserstoff-Caprylamin, $C_{16}H_{19}N . HI$, krystallisirt in grossen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich.

Salpetersaures Caprylamin, $C_{16}H_{19}N, HO . NO_5$, ist ein krystallisirbares in Wasser leicht lösliches Salz.

Schwefelsaures Caprylamin, $C_{16}H_{19}N, HO . SO_3$, ist krystallisirbar und leicht in Wasser löslich. *Fe.*

Caprylbromür, Bromcapryl, Octylbromür, Bromprylafer, *Ether caprylbromhydrique*. Formel: $C_{16}H_{17}Br$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Br\end{matrix}\right\}$. Von Moschnin [1]) und Bouis [2]) dargestellt und untersucht. Es bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Caprylalkohol bei Gegenwart von Phosphor. Moschnin löst 5 Thle. Brom in 8 Thln. Caprylalkohol, setzt nach und nach Phosphor bis zur Entfärbung hinzu, destillirt, wäscht das Destillat mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron, zuletzt mit reinem Wasser, und trocknet über Chlorcalcium. Bouis versetzt den Caprylalkohol abwechselnd mit geringen Mengen Phosphor und Brom, so lange noch Entfärbung eintritt, verjagt den Bromwasserstoff durch Erwärmen und sammelt das bei 190° C. übergehende Product, das mit verdünntem kohlensauren Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt wird.

Das Caprylbromür ist flüssig, von starkem narkotischen Geruch nach Moschnin, es hat nach Bouis einen sehr deutlichen Orangengeruch, ist schwerer als Wasser, unlöslich darin, aber löslich in Alkohol; es siedet bei 190° C., der Siedepunkt steigt aber, und es findet Färbung und Zersetzung des Aethers statt, und es bleibt ein kohliger Rückstand. Nach Moschnin enthält das Destillat weniger Brom als der Bromäther, es wird, mit Wasser behandelt, entfärbt, und es scheidet sich ein auf dem Wasser schwimmendes Oel ab. Der Bromcaprylähter verbrennt mit russender grüngesäumter Flamme. Mit Kalium oder Natrium erhitzt, bildet der Bromcapryläther Capryl (s. unter

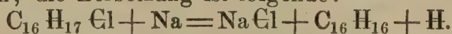
[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 117. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 130.

Caprylchlorür); mit Kali erwärmt, bildet sich Caprylalkohol und Bromkalium; aus seiner Lösung in Weingeist fällt salpetersaures Silber nach und nach alles Brom. *Fe.*

Caprylchlorür, Chlorcapryl, Chlorprylafer, *Ether caprylchlorhydrique.* Formel: $C_{16}H_{17}Cl$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Cl\end{matrix}\right\}$. Dieser Aether ist von Bouis[1]) durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorperchlorid auf Caprylalkohol dargestellt und untersucht; Berthelot[2]) hat ihn bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Caprylen erhalten. Zur Darstellung dieses Aethers erhitzt man einen mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Caprylalkohol, oder ein Gemenge desselben mit concentrirter wässeriger Salzsäure in einem verschlossenen Rohr auf 120° bis 130° C.; die Flüssigkeit wird dabei braun, sie enthält neben Chlorür immer noch Caprylalkohol. Zweckmässiger ist die Darstellung des Chlorürs mittelst Phosphorperchlorid, man bringt dieses in kleinen Portionen in Caprylalkohol, hierbei findet eine starke Einwirkung und in Folge dessen Erhitzung statt, weshalb man sorgfältig abkühlen muss, damit der Caprylalkohol sich nicht verflüchtigt. Sobald bei überschüssigem Phosphorperchlorid in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, wird die Flüssigkeit destillirt; das Destillat wird zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids vorsichtig mit Wasser gemischt, der oben aufschwimmende Aether zuerst mit Soda haltendem, dann mit reinem Wasser abgewaschen und zuletzt für sich rectificirt.

Das Caprylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, stark nach Orangen riechend, leichter als Wasser, sie siedet bei 175° C., gegen Ende der Destillation steigt der Siedepunkt; sie brennt mit russender grün gesäumter Flamme; die alkoholische Lösung wird durch Silbersalz nicht gefällt.

Kalium oder Natrium zersetzen das Caprylchlorür, in der Kälte bildet sich dabei Capryl, $C_{32}H_{34}$ (s. d. Art.); beim Erhitzen mit den Metallen treten jedoch ganz andere Erscheinungen ein. Beim Erhitzen von Natrium und Caprylchlorür färbt das Metall sich violett, bläht sich unter Erwärmung stark auf, und bei steigender Temperatur entwickelt sich Wasserstoffgas; dann entfärbt sich die Flüssigkeit, es bildet sich Chlornatrium, welches die Flüssigkeit aufsaugt, und sie dadurch breiartig macht; wird die hierbei abdestillirende chlorärmere Flüssigkeit wiederholt mit Natrium behandelt (wobei sich zuerst jedes Mal wieder der violette Körper bildet), bis dass alles Chlor entzogen ist, so erhält man reines Caprylen; die Zersetzung ist folgende:



$$C_{16}H_{17}Cl + Na = NaCl + C_{16}H_{16} + H.$$

Der violette Körper, der sich bei Einwirkung von Natrium auf Caprylchlorür zuerst bildet, ist $= C_{16}H_{15}Na_2Cl$ oder $C_{16}H_{15}Na . NaCl$; es entsteht hierbei, indem 2 Aeq. Na an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff treten, $C_{16}H_{17}Cl + Na = C_{16}H_{15}Na_2Cl + 2H$.

Man kann ihn als eine Verbindung von Chlornatrium mit einem Kohlenwasserstoff betrachten, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Na ersetzt ist. Dieser Körper bildet sich auch bei Einwirkung von Natrium

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 128; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 398. — [2]) Compt. rend. T. XLIV, p. 1350; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 185.

auf Caprylen bei Gegenwart von Chlor, oder von Chlor haltendem Caprylen, oder von Caprylchlorür. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man Caprylchlorür mit Natrium in einer verschlossenen Röhre erhitzt. Nimmt man bei diesen Reactionen Kalium statt Natrium, so entsteht eine prachtvoll gefärbte Verbindung; aber die Einwirkung ist hierbei sehr heftig, und daher erfolgt schnell eine weitere Zersetzung des Körpers.

Reines Chlorcaprylen mit Natrium behandelt, giebt diese gefärbte Verbindung nicht; sie entsteht aber, sobald Caprylen zugesetzt wird.

Dieser Körper bleibt unter Steinöl oder Caprylen unverändert, im Vacuum lässt er sich bei 130° C. ohne Zersetzung trocknen, nur wird er etwas heller; nach dem Abtrocknen zwischen Papier der Luft ausgesetzt, wird er schnell weiss, wobei sich Chlornatrium und Natron bilden. Er wird durch die meisten Sauerstoff haltenden Flüssigkeiten leicht zersetzt, in Berührung mit Wasser entwickelt sich Wasserstoff (wohl von freiem Natrium herrührend) und es bildet sich Chlornatrium, Natron und Caprylen: $C_{16}H_{15}Na_2Cl + HO = C_{16}H_{16} + NaCl + NaO$.

Auch durch Chlor oder überschüssiges Caprylchlorür wird die Verbindung zersetzt; beim Erhitzen für sich entwickelt sich Wasserstoff, und Kohle mit feinvertheiltem Natrum bleibt im Rückstande. *Fe.*

Caprylen, Octylen, Pryle nach L. Gmelin. Der Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{16}$ oder $C_{16}H_{15}H$, welcher zum Caprylalkohol sich verhält wie das Aethylen (C_4H_4) zum Aethylalkohol. Er ist zuerst von Cahours[1]) aus Pelargonsäure mitKali-Kalk, von Bouis aus Caprylalkohol dargestellt und genauer untersucht. Das Caprylen wird nach Bouis[2]) erhalten bei der Destillation von Caprylalkohol mit Schwefelsäurehydrat, die Masse schwärzt sich, es entweicht schweflige Säure, und es destillirt farbloses Caprylen über, das durch Rectification gereinigt wird. Das Caprylen bildet sich auch, wenn Caprylalkohol wiederholt über geschmolzenes Chlorzink destillirt wird.

Nach Cahours[3]) bildet sich Caprylen neben verschiedenen gasförmigen (durch Brom condensirbaren) und flüssigen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation verschiedener Fettsäuren, wie der Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Palmitinsäure und wahrscheinlich mehrerer anderer, mit dem vierfachen Gewicht feingepulverten Natron-Kalk. Aus der hierbei durch Condensation erhaltenen Flüssigkeit wird durch fractionirte Destillation bei 106° bis 110° C. das Caprylen abgeschieden.

Das Caprylen ist ein farbloses dünnflüssiges Oel, ziemlich stark riechend, von 0,723 specif Gewicht bei 17° C. (Bouis), von 0,708 bei 16° C. (Cahours); es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es siedet nach Bouis bei 125° C., nach Cahours bei 106° bis 110° C.; das specif. Gewicht des Dampfes ist von Beiden = 3,9 gefunden, was einer Verdichtung auf 4 Volum. entspricht. An der Luft erhitzt verbrennt es mit stark leuchtender Flamme.

Das Caprylen löst Jod und färbt sich schon durch sehr geringe Menge

---

[1]) Compt. rend. T. XXXI, p. 143. — [2]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 144; T. XXXVIII, p. 935; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 114; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 581; 1855, S. 525; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 303; Bd. XCII, S. 396. — [3]) Compt. rend. T. XXXI, p. 142; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 287.

dasselbe roth, so dass es sich beim Reagiren auf Jod in gleicher Weise wie Chloroform oder Schwefelkohlenstoff anwenden lässt. Kalium und Natrium wirken nicht auf Caprylen ein, und man könnte das Oel daher zum Aufbewahren dieser Metalle anwenden.

Das Caprylen verwandelt sich bei Behandlung mit Brom unter starker Erhitzung in eine farblose schwere ölartige Flüssigkeit, Caprylenbromür oder Bibromcaprylen, $C_{16}H_{16}Br_2$ (Cahours). Chlorgas wirkt sehr heftig auf Caprylen ein, so dass die freiwerdende Wärme sich bis zur Entzündung steigern kann, wenn man nicht anfangs abkühlt; es verbindet sich mit Caprylen und bildet ein Bichlorür [1]), $C_{16}H_{16}Cl_2$, welches bei 197⁰ bis 200⁰ C. siedet. Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas, zuletzt unter Einfluss von directem Sonnenlicht bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure fünffach-gechlortes Caprylen, Pentachlorcaprylen, $C_{16}H_{11}Cl_5$, eine dickölige Flüssigkeit, schwierig zu entzünden (Bouis).

Caprylen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur bald das 7- bis 10-fache, nach 23 Tagen das 15fache seines Volumens an Chlorwasserstoffgas; mit wässeriger concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 100⁰ C. längere Zeit erhitzt, verbindet es sich damit zu Caprylchlorür: $C_{16}H_{17}Cl$, doch ist die Vereinigung unvollständig. Wie Chlorwasserstoff verhalten sich in dieser Beziehung Brom- und Jodwasserstoff (Berthelot [2]).

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf Caprylen ein unter starker Erhitzung und reichlicher Entwickelung von salpetriger Säure; in wasserhaltender Salpetersäure (mit 4 Aeq. Wasser) löst sich der Kohlenwasserstoff beim Erwärmen; beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich zwei Schichten, aus der unteren scheiden sich zuweilen prismatische nicht näher untersuchte Krystalle (s. S. 770) aus; die obere ist gelb, schwerer als Wasser, färbt sich durch Kalilauge roth, sie enthält Nitro- und Binitrocaprylen. Das Nitrocaprylen, $C_{16}H_{15}(NO_4)$ ist ein Oel, leichter als Wasser, löslich in Alkohol. Beim Behandeln mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird daraus reines Binitrocaprylen, $C_{16}H_{14}(NO_4)_2$, erhalten; dieser Körper ist flüssig, schwerer als Wasser, darin etwas löslich, wobei dieses sich gelb färbt, stark riechend; beim Erhitzen fängt die Flüssigkeit bei 100⁰ C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch, bei 200⁰ C. findet eine starke Erwärmung statt unter Entwickelung von salpetriger Säure; das hierbei übergehende Destillat ist (dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nach) Nitrocaprylen, $C_{16}H_{15}(NO_4)$, es ist leichter als Wasser, färbt sich mit Kalilauge roth und löst sich in concentrirter Lauge; die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe riechen stechend unangenehm.

Der bei der Destillation des Binitrocaprylens bleibende Rückstand ist schwarz, schwerer als Wasser, löst sich in Kalilauge, wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt.

Eine alkoholische Lösung von Nitrocaprylen mit Ammoniak übersättigt, giebt mit Schwefelammonium einen Niederschlag von Schwefel, und zugleich scheiden sich gelbe an der Luft heller werdende Nadeln

[1]) Der durch Destillation von Ricinusöl mit Kali erhaltene Caprylaldehyd (Methylönanthal nach Städeler) giebt nach Dachauer mit Phosphorsäurechlorid behandelt, ein Oel von gleicher Zusammensetzung, $C_{16}H_{16}Cl_2$, und dem gleichen Siedepunkte.

[2]) Compt. rend. T. XLIV, p. 1350; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 185.

(vielleicht Caprylamin $C_{16}H_{15}.H_2N$) ab, die beim Erhitzen zuerst schmelzen dann verbrennen. Beim Verdunsten der alkoholischen von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit bleibt ein rother stark riechender und die Augen angreifender Körper zurück, der sich zum Theil mit Säuren verbindet. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers fehlt.

Die oben (S. 769) erwähnten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caprylen neben Caprylnitrür entstehenden Krystalle werden nicht immer erhalten; am leichtesten ist ihre Darstellung, wenn man Einfach-Salpetersäurehydrat ganz allmälig und in kleinen Portionen auf Caprylen giesst, und die Masse einige Stunden sich selbst überlässt, es scheiden sich dann Krystalle ab, die davon abgegossene Flüssigkeit wird gelinde erwärmt, aber nur so lange bis eine Einwirkung sich zeigt, man lässt dann wieder erkalten, und wiederholt diese Operation so lange, als sich beim Erkalten noch Krystalle abscheiden. Diese Krystalle bilden prismatische Krystalle oder zuweilen ziemlich grosse Tafeln, sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, beim Erhitzen schmelzen sie und verbreiten dicke weisse reizende Dämpfe. Die Krystalle sind sauer, sie verbinden sich mit Basen und zersetzen kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Das Kalisalz wird beim Erhitzen zersetzt, schwärzt sich, entwickelt weisse Dämpfe und lässt kohlensaures Kali im Rückstand. Die Lösung der Säure fällt Silbernitrat, der weisse Niederschlag ist in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und detonirt beim Erhitzen (Bouis).

Caprylen wird von Natrium nicht verändert, lässt man aber trockenes Chlorgas hinzutreten, so bildet sich eine reichliche Menge von einem violetten Körper, $C_{16}H_{15}Na_2Cl$ (s. unter Caprylchlorür S. 767), unter Entwickelung von Wasserstoff. Die chlorhaltenden Substitutionsproducte von Caprylen mit Natrium behandelt, geben die Fällung erst bei Zusatz von reinem Caprylen. Nimmt man Kalium statt Natrium, so ist die Färbung prachtvoll, die Einwirkung ist aber so heftig, dass die Umsetzung des gebildeten Körpers nicht zu vermeiden ist.

Eine Lösung von Jod in Caprylen giebt mit Natrium eine hellblaue Verbindung. Bei Brom ist die Einwirkung auf Caprylen sehr heftig, und man verfährt am besten so, dass man eine Lösung von Brom in Steinöl langsam zu einem erhitzten Gemenge von Caprylen und Natrium setzt, die entsprechende Verbindung $C_{16}H_{15}Na_2Br$ ist dunkelblau.

Ein dem Caprylen isomerer Kohlenstoff, Metacaprylen, $C_{16}H_{16}$, entsteht neben anderen Producten zuweilen bei Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf Caprylalkohol; es ist ein farb- und geruchloses Oel von 0,814 specif. Gewicht bei 15° C., unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol; es fängt bei 250° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch höher, und die sich entwickelnden Dämpfe zeigen dann einen unerträglichen, an Schweiss erinnernden Geruch (Bouis).

Es giebt noch einige andere Kohlenstoffe, C_nH_n, die im Siedepunkt sich dem Caprylen ähnlich zeigen, so erhielten Pelletier und Walter aus dem Steinöl einen solchen Kohlenwasserstoff, das Naphten, der bei 115° C. siedet. Fremy erhielt aus den Producten, welche bei der trockenen Destillation von Meta- und Hydroleïnsäure entstehen, einen flüssigen Kohlenwasserstoff C_nH_n, den er Elaen nannte, er ist farblos, ölartig durchdringend riechend, siedet bei 110° C.; das specif.

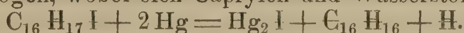
Gewicht seines Dampfes ist aber 4,49 gefunden, und dem bei Einwirkung von Chlor entstehenden Product nach, entspricht es eher der Formel $C_{10}H_{10}$ (s. Elaën). Da übrigens bei der trockenen Destillation von Oelsäure und Oelen Caprylsäure entsteht, so wäre es an und für sich nicht unwahrscheinlich gewesen, dass hier unter Umständen auch Caprylen entstehen könnte. *Fe.*

Caprylhydrat, Caprylhydrür s. Caprylaldehyd S. 759.

Capryljodür, Jodcapryl, Octyljodür, Jodprylafer, *Ether capryljodhydrique*. Formel: $C_{16}H_{17}I$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\I\end{matrix}\right\}$. Dieser Aether ist von Bouis[1]) und von Squire[2]) dargestellt. Squire löst Jod in dem gleichen Gewicht Caprylalkohol und setzt nach und nach Phosphor zu. Bouis setzt abwechselnd Jod und Phosphor nach und nach zu Caprylalkohol (auf 100 Alkohol etwa 50 Jod und 6 Phosphor), mit Vermeidung von überschüssigem Phosphor, damit sich nicht rother Jodphosphor bildet. Die stark rauchende Flüssigkeit wird nun destillirt, zuerst geht Wasser und ein Capryl haltendes Oel über; der Siedepunkt der Flüssigkeit steigt fortwährend, gegen 200° C. färbt sich die Flüssigkeit schön violett, und es destillirt eine gefärbte Flüssigkeit neben Phosphordämpfen Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, während ein syrupartiger Körper und rother Phosphor zurückbleiben. Das Destillat mit kohlensaurem Natron, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, giebt bei der fractionirten Destillation Capryljodür, bei 200° C. übergehend.

Das Capryljodür ist eine ölige nach Orangen riechende Flüssigkeit, sein specif. Gewicht ist 1,35 bei 16° C., es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol; es kocht bei 200° C. (Bouis), bei 193° C. (Squire), wobei es sich unter Abscheidung von Jod roth färbt; es brennt mit stark russender Flamme.

Der Jodcapryläther färbt sich im Lichte roth unter Abscheidung von Jod; beim Erhitzen tritt diese Zersetzung noch leichter ein; nach Squire zerfällt er beim Sieden in Kohlenwasserstoff und Jodwasserstoff. — Mit Quecksilber erhitzt, bildet das Jodür unlösliches grünes Quecksilberjodür, während sich Quecksilberjodid löst, beim Erkalten aber auskrystallisirt; durch längeres Erhitzen mit Quecksilber wird alles Jod entzogen, wobei sich Caprylen und Wasserstoffgas bilden:



$$C_{16}H_{17}I + 2\,Hg = Hg_2I + C_{16}H_{16} + H.$$

Das Capryljodür wird durch Natrium in ähnlicher Weise zersetzt, wie das Chlorür (s. d. Art. S. 767); mit Natriumsulfuret giebt es Jodnatrium und Caprylsulfür; mit Silbersalzen in weingeistiger Lösung zersetzt es sich vollständig, es bildet sich Jodsilber und die dem Silbersalz entsprechende Caprylverbindung, welche auf diese Weise leicht darzustellen sind. Mit weingeistiger Ammoniaklösung zersetzt es sich unter Bildung der Jodwasserstoff-Verbindung von Caprylamin, Bi- oder Tricaprylamin, je nach der Menge des Capryljodürs. *Fe.*

Caprylon, Caprylsäure-Aceton, Capranon, Heptyl-Capryloxyd, *Caprylure d'Heptyl* (Gerhardt). Zersetzungsproduct

---

1) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 132. — 2) Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 108.

des caprylsauren Baryts, von Guckelberger[1]) (1845) zuerst dargestellt. Die einfachste empirische Formel ist $C_{15}\,H_{15}\,O$; es lässt sich danach wie auch nach seiner Darstellung als das Keton der Caprylsäure ansehen. Dann ist die richtige Formel: $C_{30}\,H_{30}\,O_2 = \left.\begin{matrix} C_{16}\,H_{15}\,O_2 \\ C_{14}\,H_{15} \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}\,H_{15} \\ C_{14}\,H_{15} \end{matrix}\right\} O_2$. Ob dieses Product wirklich das Aceton der Caprylsäure ist, bleibt noch nachzuweisen, der niedere Siedepunkt[2]) macht das zweifelhaft.

Das Caprylon bildet sich bei der trockenen Destillation von caprylsaurem Baryt oder Kalk; die Säure sollte hierbei eigentlich geradeauf in Kohlensäure und Caprylon zerfallen; es bilden sich meist aber auch gasförmige und verschiedenartige flüchtige condensirbare Producte, und Kohle bleibt im Rückstande. Wird reiner caprylsaurer Baryt für sich destillirt, so bleibt kohlehaltender kohlensaurer Baryt zurück, und man erhält ein sauer reagirendes Wasser mit einem darauf schwimmenden gelben Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit weisse Fettflocken auscheiden; es tritt hier also jedenfalls ein Gemenge verschiedener Producte auf. Ueberdies ist die Ausbeute sehr gering.

Bessere Resultate werden erhalten, wenn eine nicht zu grosse Quantität eines Gemenges von 1 Thl. caprylsaurem Baryt mit 2 Thln. trockenem Kalkhydrat, etwa 15 Grm. mit 30 Grm., auf einmal destillirt werden, indem man schnell bis zu der nöthigen Temperatur erhitzt, so dass jede Operation in 25 bis 30 Minuten beendigt ist. Die entstehenden schweren weissen Dämpfe verdichten sich in einer kalt gehaltenen Vorlage bald zu einer gelblichen Masse von Butterconsistenz. Durch Pressen zwischen Papier wird ein dunkles Oel entfernt, und es bleibt dann eine weisse krystallinische Masse zurück, das Caprylon, welches durch Waschen mit schwachem kalten Alkohol und Umkrystallisiren aus starkem siedenden Alkohol vollkommen rein erhalten wird. Das Caprylon ist weiss, ähnlich dem chinesischen Wachs, geschmacklos, hat einen schwachen wachsartigen Geruch; es ist leichter als Wasser, sinkt aber in Weingeist von 0,89 zu Boden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, fetten und ätherischen Oelen; in Alkohol von 80° C. löst es sich schon in der Kälte, in kochendem Weingeist ist es fast in jeder Menge löslich; es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in weissen, seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 40°, C. erstarrt schon bei 38° C. zu einer strahlig krystallinischen Masse. Bei 170° C. lässt es sich unverändert destilliren.

Durch Kali wird das Caprylon nicht verändert; kalte Salpetersäure wirkt auch nicht darauf ein, wird sie aber erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction; es bildet sich eine dunkelgelbe ölige saure Flüssigkeit, welche kaum in Wasser löslich ist, und daher durch Waschen von der anhängenden Salpetersäure befreit werden kann. Die reine Flüssigkeit hat einen brennenden aromatischen Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in wässerigen Alkalien; die ammoniakalische Lösung fällt die Silber- und Bleisalze; der Niederschlag ist eigelb. Das Silbersalz zersetzt sich rasch, selbst unter der

---

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXIX, S. 201.

[2]) Da das Essigsäure-Aceton bei 56° C. siedet, so muss nach der gewöhnlichen Siedepunktsdifferenz homologer Körper das Caprylon bei etwa 56 + (12 . 19) = 284° C. sieden; die Differenz zwischen dem gefundenen (170° C.) und dem berechneten Siedepunkt ist also sehr bedeutend.

Luftpumpe; beim Erwärmen verpufft es. Die Zusammensetzung der Säure ist nicht ermittelt. *Fe.*

Capryloxyd, Capryläther, Octyläther. Der Aether des Caprylalkohols. Formel: $C_{16}H_{17}O$ oder $C_{32}H_{34}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt; bei Einwirkung von Capryloxyd-Natron auf Caprylchlorür bildet sich Chlornatrium und eine sehr flüchtige gegen 50° C. siedende Flüssigkeit, die wahrscheinlich Capryläther enthält, aber auch noch andere Substanzen. Eine ähnliche Flüssigkeit wird durch stärkeres Erhitzen von weingeistiger Kalilösung mit Chlorcapryl erhalten.

Bouis glaubt, dass Jodcapryl mit Capryloxyd-Natron behandelt günstigere Resultate geben würde.

Es ist wahrscheinlich, dass Capryläther mit anderen Aetherarten gemischte Aetherarten giebt; Wills[1]) hat aus der Flüssigkeit, welche er bei der Destillation von Ricinölsäure mit Kalihydrat erhielt, solche Aetherarten dargestellt nach der Methode von Williamson, indem er das betreffende Aethyljodür mit der Natriumverbindung des Caprylalkohols erhitzte. Da Wills aber den von ihm dargestellten Alkohol als Oenanthylalkohol bezeichnet, so nennt er den Doppeläther natürlich auch analog. Wenn man den Alkohol als Caprylalkohol ansieht, so sind die Verbindungen von Wills Capryl-Doppeläther.

Aethyl-Capryläther, Aethyl-Octyläther, $C_{20}H_{22}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Caprylalkohol-Natrium erhalten. Es ist eine farblose sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,791 specif. Gewicht bei 16° C.; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und siedet bei 177° C., die Dampfdichte gefunden zu 5,1 (berechnet zu 6,0).

Amyl-Capryläther, Amyl-Octyläther, $C_{26}H_{28}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, wird aus Jodamyl und Capryloxyd-Natron dargestellt, ist eine farblose leicht bewegliche, stark riechende Flüssigkeit von 0,608 specif. Gewicht bei 20° C., sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, und siedet bei 220° bis 221° C.

Methyl-Capryläther, Methyl-Octyläther, Forme-Capryläther von Gmelin, $C_{18}H_{20}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, wird aus Jodmethyl in gleicher Weise wie die vorigen Verbindungen dargestellt, ist eine farblose bewegliche stark riechende Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht bei 16° C., sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 180° bis 161° C. *Ee.*

Capryloxydschwefelsäure, Caprylschwefelsäure, Octylschwefelsäure, Schwefelsaures Monoctyl. Gepaarte Schwefelsäure des Caprylalkohols, von Bouis[2]) dargestellt und untersucht. Formel: $C_{16}H_{18}S_2O_8$, $= HO . C_{16}H_{17}O . S_2O_6$ oder

---

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. VI, p. 307; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 509.
[2]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 144; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 124.

$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \cdot S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Caprylalkohol, doch schwärzt sich das Gemenge leicht, und es entsteht meist gleichzeitig etwas schwefelsaures Capryloxyd, schweflige Säure und Caprylen. Nach Bouis findet weniger leicht die Zersetzung statt, wenn man Nordhäuser Vitriolöl mit dem Alkohol mischt, man darf aber das Gemenge nicht zu lange stehen lassen, weil sonst noch eine weitergehende Zersetzung stattfindet, in Folge der sich eine ölige durchsichtige Schicht abscheidet, die Metacaprylen enthält (siehe S. 770). Bouis mengt Nordhäuser Schwefelsäure mit dem Caprylalkohol, die Flüssigkeit röthet sich, man lässt sie einige Zeit stehen, verdünnt sie dann mit Wasser, und sättigt mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd zur Abscheidung der freien Schwefelsäure.

Moschnin[1]) mischt langsam und unter Abkühlen, um die Entwickelung von schwefliger Säure zu verhindern, 2 Thle. Caprylalkohol mit 1 Thl. gewöhnlicher Schwefelsäure und lässt in gelinder Wärme stehen; nach sechs bis sieben Tagen haben sich dann zwei Schichten gebildet, die obere enthält die Capryloxydschwefelsäure, die untere freie Schwefelsäure.

Die Capryloxydschwefelsäure wird aus dem Barytsalz durch verdünnte Schwefelsäure, aus dem Bleisalz durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats im Vacuum erhalten. Die Capryloxydschwefelsäure ist eine farblose syrupdicke Flüssigkeit, sie ist sehr sauer, löst sich leicht in Wasser und Weingeist; die wässerige Lösung zerfällt beim Erhitzen in Caprylalkohol und verdünnte Schwefelsäure. Die Capryloxydschwefelsäure ist eine starke Säure, sie löst Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff, sie sättigt die Basen vollständig und bildet damit in Wasser und meistens in Weingeist lösliche Salze; durch Erhitzen werden diese leicht zersetzt, mit wässerigem Alkali geben sie Caprylalkohol und schwefelsaures Salz.

Capryloxydschwefelsaurer Baryt: $BaO.C_{16}H_{17}S_2O_7 + 3aq.$ (oder 2 aq.) Die beim Sättigen der rohen Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Lösung des Salzes giebt beim Abdampfen und Erkalten das Salz in perlmutterglänzenden biegsamen Krystallen, welche 3 Aeq. Wasser enthalten (Bouis); beim Verdampfen des gelösten Salzes im Vacuum erhielt Moschnin warzenförmige Krystalle, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Das Salz schmeckt zuerst bitter dann süss, es ist in Wasser und in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht beim Kochen. Das trockene Salz wird beim längeren Stehen im Vacuum roth und entwickelt dann einen starken zum Husten reizenden Geruch. Bei 100° C. wird es schwarz und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme.

Capryloxydschwefelsaures Bleioxyd wird beim Sättigen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Blei erhalten, es krystallisirt leicht, die Krystalle reagiren sauer. Wird die Lösung dieses Salzes mit Bleioxyd digerirt, so bildet sich ein basisches Salz, welches beim Verdunsten der farblosen alkalischen Lösung als eine durchsichtige Masse zurückbleibt; die Lösung dieses Salzes absorbirt an der Luft leicht Kohlensäure.

Capryloxydschwefelsaures Kali: $KO . C_{16}H_{17}S_2O_7 + aq.$

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 114.

Man erhält das Salz aus der rohen Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Kali, Abdampfen und Behandeln mit Weingeist, der das schwefelsaure Kali zurücklässt, das caprylschwefelsaure Salz aber löst. Das Salz lässt sich auch leicht durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali darstellen.

Das caprylschwefelsaure Kali krystallisirt in weissen glänzenden Blättern, fühlt sich fettig an, schmeckt bitter, dann süss, ist in Wasser und Alkohol löslich; bei 100° C. zersetzt es sich, wird roth und ist dann sauer. Beim Erhitzen verbrennt es. Beim Erhitzen mit wässerigem kohlensauren Kali bildet sich Caprylalkohol und Kalisulfat.

Capryloxydschwefelsaurer Kalk krystallisirt in weissen Tafeln, fühlt sich seifenartig an und schmeckt bitter. *Fe.*

Capryloxydverbindungen. Capryläther zusammengesetzte; Capryloxydsalze, Octyläther zusammengesetzte. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt wenige untersucht; sie bilden sich namentlich bei Einwirkung der Silbersalze auf Capryljodür in alkoholischer Lösung, es entsteht unlösliches Silberjodür, und aus dem Filtrat scheidet sich beim Abdampfen oder auf Zusatz von Wasser der neue Äther ab. Statt Jodcapryl kann man das Bromcapryl anwenden, nur ist die Zersetzung langsamer; Caprylchlorür wird durch die Silbersalze nicht zersetzt.

Essigsaures Capryloxyd, Essig-Capryläther, essigsaures Octyl: $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{17}O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ C_4H_3\,O_2 \end{matrix}\right\} O_2$.
Dieser Aether wird erhalten beim Destilliren von Caprylalkohol mit Essigsäure, oder beim Behandeln des Alkohols mit Chlorwasserstoffgas, auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann der Capryläther ab. Zweckmässiger ist es, ein Gemenge von Caprylalkohol und Schwefelsäure langsam auf essigsaures Natron zu giessen, und die Masse dann zu destilliren, das Destillat abzuwaschen und beim Rectificiren den bei etwa 190° C. übergehenden Theil für sich aufzufangen. Man erhält das essigsaure Capryloxyd auch leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Capryljodür mit essigsaurem Silberoxyd kocht, von dem gebildeten Jodsilber abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade abdampft und durch Zusatz von Wasser den Aether abscheidet (Bouis). Dieser Aether bildet sich auch bei Einwirkung von Chlormethyl auf Capryloxyd-Natron, Waschen mit Wasser und Rectificiren.

Das essigsaure Capryloxyd ist flüssig, hat einen angenehmen Obstgeruch, ist leichter als Wasser, darin unlöslich, aber leicht in Aether oder Alkohol löslich; sein Siedepunkt ist constant bei 193° C. (Bouis), bei 191 bis 192° C. (Dachauer); es brennt mit heller Flamme. Es löst sich in Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder ab; ist die Säure ganz concentrirt, so färbt sie sich roth, und es bildet sich schweflige Säure und Caprylen. Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet sich aus dem Aether wieder Caprylalkohol.

Margarinsaures und Stearinsaures Capryloxyd hat Hanhart dargestellt durch längeres Erhitzen der Säuren mit Caprylalkohol auf 200° C., und Behandeln des Rückstandes mit Kalk u. Aether. Von den Eigenschaften ist nur angegeben, dass das Margarinsäure-Capryloxyd bei 8° C., das stearinsaure Salz bei — 4° C. schmelze.

Salpetersaures Capryloxyd, Salpetersäure-Capryläther,

salpetersaures Octyl: $C_{16}H_{17}NO_6 = C_{16}H_{17}O.NO_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$. Dieser Aether bildet sich sehr leicht, wenn man in eine kochende alkoholische Lösung von Capryljodür eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber in geringem Ueberschuss giesst, es scheidet sich sogleich Jodsilber ab, und aus dem Filtrat setzt sich auf Zusatz von Wasser der Salpeteräther ab.

Der Salpetersäure-Capryläther ist leichter als Wasser, riecht angenehm, dem Essigsäure-Aether ähnlich, ist leichter als Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen fängt der Aether bei 80° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber, die Flüssigkeit schwärzt sich und zersetzt sich unter Abscheidung von Kohle, während sich stark und sauer riechende flüchtige Producte bilden.

Beim Kochen mit Kali zersetzt sich der Aether unter Bildung von Caprylalkohol und Salpeter. *Fe.*

Caprylsäure, Caprilsäure, Capransäure (von Berzelius). Eine flüchtige Fettsäure, von Lerch (1844) entdeckt und untersucht. Formel: $C_{16}H_{16}O_4 = HO . C_{16}H_{15}O_3 = HO . C_2O_2(C_{14}H_{15})O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Die Säure, von Lerch[1]) in der Kuhbutter entdeckt, ist nachher in reichlicherer Menge im Cocosnussöl gefunden (Fehling[2]), dann im Limburger Käse (Iljenko und Laskowsky[3]), im Menschenfett und wahrscheinlich auch im Schweiss (Lerch[4]) und in gefaulter Hefe (Müller[5]); diese Fettsäure ist weiter im Runkelrübenfuselöl frei (Fehling[6]), zum Theil an Amyl, Aethyl oder vielleicht an andere Alkoholradicale gebunden (Perrot[7]) und ebenso in dem zwischen 90° und 220° C. übergehenden Theil des Fuselöls schottischer Brennereien (Rowney[8]), sowie im Fuselöl aus Korn-, Reis- oder Maisbranntwein (Wetherell[9]).

Die Caprylsäure findet sich hier immer neben anderen Fettsäuren, bald in grösserer bald in geringerer Menge.

Die Caprylsäure bildet sich bei der trockenen Destillation von Oelsäure oder Oleïn haltenden Fetten (Gottlieb[10]); sie entsteht bei der Oxydation verschiedener Körper mit starker Salpetersäure, so aus Oelsäure und Choloïdinsäure (Redtenbacher[11]), aus den flüchtigen Theilen des Destillats von Rüböl (Schneider[12]), des Rautenöls (Cahours), des Caprylalkohols (Bouis) und des chinesischen Wachses (Buckton[13]). Neben Caprylsäure bilden sich gleichzeitig immer andere flüchtige Fettsäuren: Oenanthylsäure, Pelargonsäure, Buttersäure u.a.

Die Caprylsäure findet sich neben Caprinsäure in den schwerer löslichen Theilen der Barytsalze, welche durch Sättigen des sauren Destillats der verseiften Kuhbutter erhalten werden; das beim Behan-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 223. — [2]) Ebendaselbst Bd. LIII, S. 399. — [3]) Ebendaselbst Bd. LV, S. 87. — [4]) Annal. d. Pharm. Bd. LIX, S. 57. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 103; Bd. LXX, S. 65; Jahresber. 1857, S. 403. — [6]) Ebendaselbst 1853, S. 441. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 66; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 353. — [8]) Chem. Soc. Qu. Journ. Vol. V, p. 22; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 246. — [9]) Chem. Gaz. 1853, p. 281; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 441. — [10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVXII, S. 63. — [11]) Ebendaselbst Bd. LVII, S. 145; Bd. LIX, S. 51. — [12]) Ebendaselbst Bd. LXX, S. 118. — [13]) Chem. Soc. Qu. Journ. Vol. X, p. 166; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 303.

deln der aus den flüchtigen Säuren der Butter erhaltenen Barytsalze mit kaltem Wasser zurückbleibende Gemenge von caprin- und caprylsaurem Salz wird in kochendem Wasser gelöst, worauf beim Erkalten caprinsaurer Baryt auskrystallisirt, die Mutterlauge wird etwas eingedampft und, nachdem sich beim Erkalten noch mehr caprinsaurer Baryt abgesetzt hat, der Verdunstung überlassen, wobei sich caprylsaurer Baryt in kleinen Körnern oder Warzen abscheidet (Lerch).

In reichlicher Menge lässt Caprylsäure sich aus dem Cocosnussöl gewinnen, das nach dem Verseifen mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt und dann destillirt wird; das wässerige Destillat wird mit Barytwasser gesättigt und abgedampft, wo beim Erkalten zuerst das caprylsaure Salz als das schwerer lösliche krystallisirt (Fehling).

In ähnlicher Weise kann diese Säure auch aus Limburger Käse erhalten werden, den man zuerst mit Wasser destillirt, dann das Destillat mit Schwefelsäure sättigt und wieder destillirt, worauf das saure Destillat mit Barytwasser gesättigt und dann abgedampft wird (Iljenko und Laskowsky).

Man kann die Caprylsäure auch aus Oelen oder Oelsäuren erhalten; man unterwirft diese der trockenen Destillation, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Natron, dampft zur Verjagung von beigemengten flüchtigen nicht sauren Kohlenwasserstoffen siedend ein; die Lösung enthält die Salze von Caprinsäure, Caprylsäure, vielleicht Valeriansäure, Oelsäure und Sebacinsäure; man übersättigt mit Säure und destillirt, sättigt das Destillat mit Barytwasser, worauf durch Eindampfen nach dem caprinsauren Baryt das caprylsaure Salz krystallisirt (Gottlieb).

Der nach einer oder anderen Weisen erhaltene caprylsaure Baryt wird durch Umkrystallisiren gereinigt, dann durch verdünnte Säuren zersetzt; man wäscht die obenauf schwimmende Fettschicht nach dem Abnehmen mit Wasser und reinigt sie durch Destilliren, wo bei 230° bis 240° C. reine Caprylsäure übergeht.

Die Caprylsäure ist im reinen Zustande farblos, riecht in der Kälte schwach, aber unangenehm, im verdünnten Zustande wie menschlicher Schweiss, erwärmt zeigt sie einen stärkeren Geruch, an Brenzölsäure erinnernd; ihr specif. Gewicht ist bei 20° C. = 0,911; die Säure wird bei 12° C. fest, krystallisirt bei 10° C. in feinen Nadeln, und schmilzt dann bei 14° bis 15° C. Die Säure löst sich nur wenig in Wasser, sie braucht bei der Siedhitze 400 Thle. zur Lösung; beim Erkalten scheidet sich die Säure fast vollständig und krystallinisch ab; in Alkohol oder Aether löst sie sich in jedem Verhältniss. Die Säure siedet bei 236° C., der Siedepunkt steigt zuletzt aber auf 238° C.; das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 5,3 gefunden (4,97 berechnet bei einer Verdichtung auf 4 Vol.). Wird die Caprylsäure über den Siedepunkt erhitzt, so zersetzt sich ein kleiner Theil, und der Rückstand färbt sich daher schwach bräunlich. Mit Kali-Kalk erhitzt, bilden sich flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ (Cahours). Mit Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von Basen behandelt, bildet sie Caprylsäureanhydrid (s. d. Art. S. 778); durch überschüssigen Baryt oder Kalk zersetzt, bildet sie Caprylen (s. d. Art. S. 768).

Abkömmlinge der Caprylsäure.

Nitrocaprylsäure.

Caprylsäure, in welcher H durch NO_4 ersetzt ist (1858), von Wirz[1]) dargestellt und untersucht. Formel: $C_{16}H_{15}NO_8 = HO . C_{16}H_{14}(NO_4)O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Säure ist noch nicht aus der Caprylsäure dargestellt, sie gehört ihrer Zusammensetzung nach unzweifelhaft zu derselben. Sie bildet sich bei der Oxydation der nicht flüchtigen fetten Säuren des Cocosnussöls bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure; sie bleibt hier nach Abscheidung der Korksäure als ein zähes schweres Oel zurück, das nach dem Abwaschen mit heissem Wasser nur noch Nitrocaprinsäure beigemengt enthält. Die so erhaltene Säure ist ein gelblich rothes syrupdickes Oel von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, von 1,093 specif. Gewicht bei 18° C., es löst sich wenig in Wasser, leichter in concentrirter Salpetersäure. Beim Erhitzen färbt die Säure sich bald dunkel und zersetzt sich unter Entwickelung von salpetriger Säure, bei stärkerem Erhitzen verpufft sie schwach.

Die Nitrocaprylsäure giebt mit den Alkalien lösliche Salze, die beim Verdunsten der Lösung als unkrystallinische schwarzbraune Massen zurückbleiben. Die Lösung des Ammoniaksalzes ist gelbroth, die des Kalisalzes tiefroth; das Ammoniaksalz wird durch Baryt-, Blei-, Kalk- und Kupfersalze in Flocken gefällt, die beim Umrühren zu pflasterartigen Massen zusammenballen. Das nitrocaprylsaure Silberoxyd, $AgO . C_{16}H_{14}(NO_4)O_3$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes in gelblich weissen Flocken erhalten, die an der Luft rasch braunroth werden und zu einer leichten gelblich grauen Masse austrocknen.

Nitrocaprylsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{16}H_{14}(NO_4)O_3$, bildet sich beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas, Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser, und Trocknen im Vacuum. Es ist ein gelbes Oel, dünnflüssiger als die Säure, von angenehmem Obstgeruch und 1,031 specif. Gewicht.

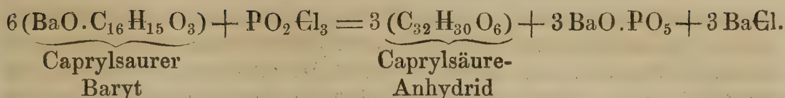
Fe.

Caprylsäureanhydrid, wasserfreie Caprylsäure, caprylsaure Caprylsäure, *Caprylate caprylique.* Anhydrid von Chiozza[2]) (1853) entdeckt, Formel: $C_{16}H_{15}O_3$, oder $C_{32}H_{30}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\C_{16}H_{15}O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Zur Darstellung dieser wasserfreien Säure wird gepulverter trockener caprylsaurer Baryt (6 Atom) in einem Kolben mit Phosphoroxychlorid (1 Atom) übergossen; die Zersetzung geht hier unter schwacher Wärmeentwickelung vor sich, und die Mischung geht dabei in eine teigige Masse über, wobei sich ein unangenehmer Geruch entwickelt, vielleicht von Capryloxychlorid, das sich zuerst aus dem Salz bildet und seinerseits dann erst in Anhydrid übergeht. Die Bildung der wasserfreien Säure aus dem Barytsalz geht so vor sich:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 289; Chem. Centralbl. 1858, S. 252.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 203; Compt. rend. T. XXXV, p. 865; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 229; Jahresber. 1852, S. 454.



$$6\,(\underbrace{BaO.C_{16}H_{15}O_3}_{\text{Caprylsaurer Baryt}}) + PO_2Cl_3 = 3\,(\underbrace{C_{32}H_{30}O_6}_{\text{Caprylsäure-Anhydrid}}) + 3\,BaO.PO_5 + 3\,BaCl.$$

Zur Abscheidung des Anhydrids wird die teigige Masse mit alkoholfreiem Aether ausgezogen, man schüttelt die ätherische Lösung mit schwacher Kalilauge, um etwas Caprylsäurehydrat zu lösen, trocknet sie dann über Chlorcalcium und lässt zuletzt den Aether im Wasserbad verdunsten.

Das Caprylsäureanhydrid ist ein klares ziemlich leicht bewegliches fettig anzufühlendes Oel, leichter als Wasser; frisch dargestellt hat es einen Ekel erregenden dem Johannisbrot etwas ähnlichen Geruch, der bedeutend an Widrigkeit zunimmt, wenn es anfängt in Caprylsäurehydrat überzugehen; es macht auf Papier einen Fettfleck; in einer Kältemischung gesteht die wasserfreie Säure zu einer weissen unter der Loupe krystallinischen Masse, die einige Grad unter 0° wieder flüssig wird.

Beim Erhitzen verbreitet das Anhydrid Dämpfe, welche die Schleimhaut des Gaumens angreifen, deren Geruch dabei aber viel aromatischer ist, als der des flüssigen Oels. Die Säure fängt bei 280° C. an zu sieden, hierbei geht zuerst reines Anhydrid als klare farblose Flüssigkeit über; der Siedepunkt steigt aber bald, zuletzt bis 290° C., wobei der Rückstand sich dunkel färbt, indem sich empyreumatische Producte von widrigem Geruch bilden.

Kochendes Wasser verändert die wasserfreie Säure nicht; man kann sie sogar mit Wasser destilliren, ohne dass sich wenigstens durch den Geruch Caprylsäurehydrat erkennen lässt; längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung bildet sich aber etwas Hydrat. Mit mässig concentrirter Kalilauge erhitzt, verwandelt sie sich in caprylsaures Salz. Mit Anilin bildet sie eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich ein Caprylanilid. *Fe.*

Caprylsaure Salze, *Caprilates.* Von diesen Salzen sind nur wenige von Lerch und Fehling untersucht; ihre Zusammensetzung ist $RO.C_{16}H_{15}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{15}O_2 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$. Die caprylsauren Salze verhalten sich ganz ähnlich den Salzen der anderen Fettsäuren, werden im trockenen Zustande schwierig von Wasser befeuchtet; die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, aber nicht wohl krystallisirbar; die der erdigen Alkalien sind in Wasser schwer löslich, und gut krystallisirbar; die caprylsauren Metallsalze sind fast unlöslich; der Unterschied in der Löslichkeit der Barytsalze erlaubt die Trennung dieser Säure von dem schwerer löslichen caprinsauren und dem leichter löslichen capronsauren Salz. Die Caprylsäure lässt sich auch von den weniger flüchtigen Fettsäuren trennen durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium; das Filtrat wird dann nach dem Eindampfen beim Erkalten trübe (Görgey). Caprylsaures Alkali mit Phosphoroxychlorid behandelt, giebt Caprylsäureanhydrid (s. d. Art.); bei der trockenen Destillation von caprylsaurem Baryt bildet sich das Keton dieser Säure, das Caprylon (s. S. 771).

Caprylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}H_{15}O_3$. Die Säure lässt sich durch Lösen in 1 Thl. Alkohol und Erwärmen der Lösung mit $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure leicht ätherificiren; der Aether scheidet sich

in wenigen Secunden ab; er wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit von ananasähnlichem Geruch; sein specif. Gewicht ist 0,874 bei + 15° C.; er siedet bei 214° C., und sein Dampf zeigt 5,94 specif. Gewicht; er löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Caprylsaurer Baryt: $BaO . C_{16} H_{15} O_3$. Der caprylsaure Baryt wird zunächst bei der Trennung der Capron- und Caprylsäure erhalten; er krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung vor dem capronsauren Baryt in sehr lockeren fettglänzenden Schuppen; beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung krystallisirt er in mehr als $^1/_4$ Zoll langen harten und fettglänzenden Säulen; oft bildet er weisse mohnsamenähnliche Krystallkörner von fast kalkartigem Ansehen. Das sehr voluminöse Salz löst sich schwierig in Wasser, 100 Thle. Wasser von + 10° C. lösen nur 0,79 Thle, Salz; 100 Thle. siedendes Wasser lösen 2 Thle. Salz. In Alkohol und Aether ist das Salz ganz unlöslich. Nach dem Trocknen zeigt es einen schwachen Fettsäuregeruch und wird schwer vom Wasser befeuchtet.

Caprylsaures Bleioxyd: $PbO . C_{16} H_{15} O_3$. Das Salz wird durch Fällen einer Auflösung von caprylsaurem Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten; es bildet sich ein weisser in Wasser schwer löslicher Niederschlag. An der Luft ist das Salz unveränderlich, bei 100° C. schmilzt es.

Caprylsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{16} H_{15} O_3$. Diese Verbindung wird in analoger Weise wie die Aethylverbindung erhalten. Die farblose Flüssigkeit zeigt einen stark aromatischen Geruch, der aber noch an Holzgeist erinnert, und hat ein specif. Gewicht von 0,882.

Caprylsaures Silberoxyd, $AgO . C_{16} H_{15} O_3$, entsteht beim Fällen von caprylsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd; der Niederschlag ist weiss und in Wasser unlöslich. *Fe.*

Caprylsulfür, Schwefelcapryl, Schwefelprylafer, Octylsulfür, *Ether caprylsulfhydrique.* Formel: $C_{16} H_{17} S$ oder $\left.\begin{matrix} C_{16} H_{17} \\ C_{16} H_{17} \end{matrix}\right\} S_2$. Von Bouis dargestellt. Dieser Aether bildet sich beim Erhitzen von Capryljodür mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium; das Gemenge wird dabei trübe, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Caprylsulfür als ölige Flüssigkeit ab.

Das Caprylsulfür ist flüssig und riecht unangenehm, ist leichter als Wasser, löst sich wenig in Alkohol, wird aber durch Zusatz von Schwefel- oder Jodnatrium unlöslich darin. Beim Erhitzen wird der Aether zersetzt. *Fe.*

Caprylwasserstoff s. Caprylaldehyd (S. 759).

Capsella Bursa pastoris, *Thlaspi Bursa pastoris.* Dieses gemeine einjährige Unkraut, Täschelkraut oder Hirtentäschelkraut, wegen der Form der Samenschoten so genannt, ist mehrfach untersucht. Loppert[1]) fand im Kraut neben den gewöhnlichen Bestandtheilen einen narkotischen Stoff, ein schwefelhaltendes scharfes ätherisches

[1]) Scheerer's Nord. Annal. Bd. VIII, S. 29.

Oel und Seifenstoff. Maurach[1]) erhielt aus 1000 Thln. getrocknetem Kraut 7 Thle. ätherisches Oel von dicklicher Consistenz und 98 Thle. scharfes Harz. Daubrawa[2]) fand in dem Kraut schwefelhaltendes Oel, Spuren von Zucker, etwas einer wachsartigen und einer fettigen Substanz, Saponin, Gerbstoff, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure und Farbestoff; in 100 Thln. lufttrockenem Kraut 9 Proc. sandhaltende Asche.

Diese enthält, nach ihm, nach Abzug der Kohle in 100 Thln.:

Kali	15,7	Kohlensäure	16,2
Natron	8,6	Schwefelsäure	6,2
Kalk	14,7	Phosphorsäure	8,4
Magnesia	3,1	Chlor	4,2
Eisenoxyd	1,9	Kieselsäure und Sand	20,6
Thonerde	0,1		

Der Same liefert bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, nach Pless Allylrhodanür oder Senföl (s. Bd. I, S. 569). Nach G. J. Mulder[3]) enthält der Samen in 100 Thln.:

fettes Oel	28,8
Eiweiss	26,5
stickstofffreie lösliche Substanzen	12,3
Holzfaser	16,0
Wasser	11,6
Asche	4,8

Neuburger[4]) fand in 100 Thln. Samen 20 Oel und 23 Eiweissstoff. Der Same enthält also reichlich fettes Oel und Eiweissstoff, und da die Pflanze überall fortkommt und als Unkraut selbst auf dem schlechtesten Boden sich ansiedelt, so fragt es sich, ob etwa der Anbau der Pflanze zur Gewinnung von Oel und Nahrungsstoff in Betracht kommen könnte; es kommt dabei aber namentlich in Betracht, ob die Menge der auf einer gegebenen Fläche zu erzielenden Producte gross genug ist, um lohnend zu sein. *Fe.*

Capsicin hat Braconnot[5]) eine Substanz genannt, welche er aus dem spanischen Pfeffer, der Frucht von *Capsicum annuum* L., dargestellt, indem er dieselbe mit Alkohol behandelt, die Lösung abdampft und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdampfen das sogenannte Capsicin als eine weiche gelb- oder rothbraune Substanz von anfangs schwach balsamischem, hintennach heftig brennendem Geschmack. Dieser Körper löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge, er wird beim Erhitzen dünnflüssig und stösst beim stärkeren Erhitzen Rauch aus, der selbst in sehr viel Luft vertheilt, zum Husten und Niesen reizt. Das Capsicin trocknet nach und nach an der Luft aus.

Witting[6]) hat aus dem *Capsicum annuum* einen krystallisirbaren Stoff dargestellt, der luftbeständig ist, sich nicht in kaltem Wasser und Aether, schwierig in warmem Wasser oder Alkohol löst; dieser Körper soll mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare

---

[1]) Repert. f. Pharm. Bd. XCIX S. 127. — [2]) Wittstein's Vierteljahrsschrift Bd. III, S. 337. — [3]) Scheikund. Verhandling. D. II, Onderz 93; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1855, S. 535. — [4]) Journ. de pharm. Avril 1857. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VI, p. 1. — Buchner's Repert. Bd. XXVI, S. 157. — [6]) Repert. für die Pharm Bd. XIII, S. 366.

Salze bilden, aus denen Basen den Körper wieder abscheiden, danach wäre es ein basischer Körper, und daher vielleicht das eigentliche Capsicin.

Diese Untersuchungen sind zu unvollständig, um von Werth zu sein; auch eine neuere Untersuchung von Landerer[1]) hat den Körper nicht näher kennen gelehrt.

Der spanische Pfeffer wird bekanntlich seines scharfen Geschmacks wegen als Gewürz angewendet, so wie zuweilen um Essig einen schärferen Geschmack zu geben.

Unter dem Namen Capsicin soll in Nordamerika ein Extract des Cayennepfeffers (*Capsicum baccatum*) eine öligharzige Masse von brauner oder gelber Farbe und der Consistenz frischen Theers als Arzneimittel benutzt werden, es riecht eigenthümlich, und hat einen stechenden Geschmack. *Fe.*

Caput mortuum nannten die älteren Chemiker allgemein die bei Destillationen oder Sublimationen bleibenden festen Rückstände; jetzt ist dieser Name nur noch zuweilen für den beim Erhitzen von Eisenvitriol bleibenden Rückstand von unreinem Eisenoxyd gebräuchlich, sonst specieller als *Caput mortuum vitrioli* bezeichnet (s. Destillation der Nordhäuser Schwefelsäure, Bd. VII, S. 486).

Caragheenmoos, Caragheen, Corigeen, Knorpeltang, Irländisches Perlmoos, kommt von *Sphaerococcus crispus* Ach., einer an den Küsten der Nordsee und des Atlantischen Meeres vorkommenden Alge, die den armen Küstenbewohnern zur Nahrung dient, aber auch als Brustmittel und zu technischen Zwecken, wie zum Klären trüber Flüssigkeiten gebraucht wird.

Nach Schmidt[2]) bildet das Caragheenmoos unter dem Mikroskop ein Gewebe gleichförmiger Zellen, deren Wände von dem Inhalt nicht wesentlich verschieden sind. Mit Kalkwasser zwischen Glasplatten erwärmt, erleidet dasselbe keine auffallende Veränderung, der körnig gelatinöse Gehalt wird homogen, die Contouren der aufgeworfenen dünnen Zellenwand zeigen sich deutlicher. Mit Schwefelsäure bei gänzlichem Abschluss der Luft behandelt und einige Zeit bei 100° C. erhalten, löst sich das Caragheen vollständig; beim Abdampfen der Lösung zeigen sich Krystalle von Gyps, schwefelsaurem Natron und Kali. Verdünnte Salzsäure, Salpetersäure und Oxalsäure wirken ebenso wie die Schwefelsäure, nur langsamer, concentrirte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Mit Jodwasser färbt sich die Zellenmembran wie der gelatinöse Inhalt braun, jene stärker als dieser.

Das Caragheenmoos schwillt in Wasser stark auf und löst sich beim Kochen damit fast ganz. Das Decoct wird beim Erkalten gallertartig. Die Gallerte schmeckt fade, schwach salzig und hat den eigenthümlichen Geruch der Seegewächse. Nach Herberger[3]) enthält das Caragheen in 100 Thln.: Gallerte 79,1, Schleim 9,5, Harz 0,7, Chlornatrium 1,3, Chlormagnesium 0,7, Skelett 8,7.

Die Gallerte erhielt Herberger durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Behandeln des Auszuges mit Thierkohle, Concentriren und Fällen mit Alkohol. Es entstand dadurch ein flockiger durchscheinen-

---

[1]) Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. Bd. III, S. 34. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 57. — [3]) Repert. f. d. Pharm. Bd. XLIX, S. 184; Ebendas. Bd. LIX, S. 308.

der Niederschlag, der sich beim Trocknen bräunte. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser theilweise, in heissem völlig löslich. Alkohol und Aether lösen nichts davon auf. Die wässerige Lösung wird durch essigsaures Blei gefällt, von Gerbsäure und Jod nicht verändert. Beim Erhitzen mit Kali soll die Gallerte Ammoniak entwickeln, was jedoch auf eine Verunreinigung hindeutet.

Der Schleim sondert sich in gelatinösen Klumpen aus, wenn die mit kaltem Wasser behandelte Alge mit Wasser gekocht wird. Er ist schmutzigweiss, geschmack- und geruchlos, bräunt sich beim Trocknen, entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, quillt in Wasser auf ohne sich zu lösen, wird von Aether und Alkohol nicht gelöst. Das Skelett der Alge hinterlässt beim Verbrennen eine Asche, die schwefelsaures Kali, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und, nach Sarphati, auch Jodmetalle enthält.

Der Caragheenschleim ist von Mulder[1]) untersucht. Er stellte ihn folgendermaassen rein dar: Caragheenmoos wurde mit kaltem Wasser macerirt, dann zweimal damit ausgekocht. Das erste Decoct wurde beseitigt, das zweite zur Hälfte eingetrocknet, zur anderen Hälfte mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgesüsst und getrocknet. Der Aschengehalt des eingetrockneten Antheils betrug 20,8 Proc. Der Bleiniederschlag enthielt etwa 70 Proc. Bleioxyd, jedoch verunreinigt mit Chlorblei und schwefelsaurem Blei. Bei der Analyse fand Mulder 45,2 Kohlenstoff und 4,8 Wasserstoff.

Er ist der Meinung, dass der Caragheenschleim nichts Anderes sei als Pectin, oder vielmehr dass er pectinsaure Salze enthalte, namentlich pectinsauren Kalk. Nach Schmidt[2]) ist dies jedoch nicht der Fall. Man soll, nach demselben, leicht reinen Caragheenschleim erhalten durch Fällen eines Decocts von Caragheen mit salzsäurehaltigem Alkohol, Auspressen und Auswaschen mit Weingeist. Ein solcher Schleim hinterlässt beim Verbrennen etwa 1,39 Proc. Asche, die grösstentheils aus Gyps besteht. Bei der Analyse erhielt Schmidt 44,8 Kohlenstoff auf 6,2 Wasserstoff. Hiernach gehört der Caragheenschleim zu den Kohlehydraten wie Stärkmehl und Gummi. *Wp.*

Caragheenschleim s. unter Caragheenmoos.

Carajuru s. Chica.

Caramel, Caramelsäure. Zersetzungsproduct des Zuckers. Zusammensetzung $C_{12}H_9O_9$, oder vielleicht $C_{24}H_{18}O_{18}$. Der Caramel enthält die Elemente des Rohrzuckers, $C_{12}H_{11}O_{11}$[3]), minus 2 Aeq. Wasser, und entsteht aus demselben durch Erhitzen. Zur Darstellung von Caramel wird gewöhnlicher Zucker auf 210° bis 220° C. erhitzt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht höher steigt, der Zucker bläht sich dabei auf, die Farbe wird immer dunkler, und es entweichen Wasserdämpfe mit Spuren von Essigsäure und einer ölartigen Materie von dem eigenthümlichen Geruch des gebrannten Zuckers, eine Gasentwickelung findet nicht statt. Der braunschwarze Rückstand ist Caramel, gemengt mit etwas unzersetztem Zucker und etwas einer bitteren Sub-

---

[1]) Natuur en Scheikundig. Archief 1837, S. 575 ff. — [2]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 56. — [3]) Péligot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 172.

stanz. Um ihn zu reinigen, löst man den Caramel in Wasser, und versetzt mit Alkohol, der reinen Caramel niederschlägt.

Der Caramel ist geschmacklos, löslich in Wasser zu einer sepiebraunen Flüssigkeit, unlöslich in Alkohol, der Gährung nicht fähig, und beim weiteren Erhitzen sich zersetzend, wobei sich unter Entweichen von Wasser unlösliche Producte (Caramelan von Völckel) bilden.

Der Caramel ist eine schwache Säure; er bildet mit Barytwasser eine braune unlösliche Verbindung $= BaO . C_{24} H_{17} O_{17}$. Auch durch Bleizuckerlösung wird er bei Zusatz von Ammoniak gefällt.

Nach diesen Untersuchungen von Péligot ist Caramel ein einfacher Körper, nach Gélis [1]) ist das nicht der Fall, sondern, nach ihm, enthält er wenigstens drei verschiedene Substanzen: Caramelan in Wasser und in Alkohol löslich, Caramelen in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, Caramelin, in beiden unlöslich, welche drei Körper beim Erhitzen des Rohrzuckers auf 190° C. nach einander unter vermehrter Wasserabscheidung entstehen, so dass, wenn der Zucker bei 190° C. so weit erhitzt wird, dass der Gewichtsverlust 10 Proc. beträgt, der Rückstand fast nur Caramelan ist; bei 14 bis 15 Proc. Gewichtsverlust hat sich hauptsächlich Caramelen gebildet, bei 20 Proc. Verlust fast nur Caramelin.

Zur Darstellung von Caramelan wird gewöhnlicher Caramel in 84grädigem Alkohol gelöst, wobei sich Caramelan, unzersetzter Zucker und Spuren Caramelen lösen; der Zucker wird durch Gährung zerstört, das Caramelen bleibt beim Abdampfen und Wiederlösen in starkem Alkohol ungelöst zurück.

Das Caramelan, $HO . C_{12} H_8 O_8$, der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen nicht zu stark erhitzten Caramels, ist braun, bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, bei 100° C. weich, es ist geruchlos, von bitterem Geschmack, zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und wässerigem Weingeist, löst sich wenig in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether.

Bei 190° C. längere Zeit erhitzt, geht das Caramelan unter Verlust von Wasser in Caramelen und Caramelin über. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt, es reducirt Gold- und Silbersalze und auch alkoholische Kupferlösung.

Das Caramelan verbindet sich mit Baryt zu $2 BaO . C_{12} H_8 O_8$; beim vollständigen Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung bildet sich $2 PbO . C_{12} H_8 O_8$; aus weingeistiger Lösung scheidet sich auf Zusatz von Bleizucker $PbO . C_{12} H_8 O_8$ ab. Die wässerige Lösung des Caramelans wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt.

Caramelen ist in dem unlöslichen Rückstande enthalten, der beim Ausziehen von Caramel mit 84procentigem Weingeist blieb; es wird durch kaltes Wasser gelöst und durch Eindampfen oder Fällen mit absolutem Alkohol und Wiederauflösen in Wasser gereinigt. Das Caramelen ist $HO . C_{36} H_{24} O_{24}$, es ist mahagoniroth, fest und brüchig, nicht hygroskopisch, löslich in Wasser, und färbt dieses etwa sechsmal stärker als Caramelan; es löst sich leichter in verdünntem aber wenig in starkem Alkohol, ist unlöslich in Aether. Es wird aus seinen wässerigen Lö-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. LII, p. 352; Compt. rend. T. XLV, p. 590, 988.

sungen durch verdünnte Schwefel- und Salzsäure in rothbraunen Flocken abgeschieden, die sich sehr wenig in Wasser lösen.

Es reducirt die alkalische Kupferoxydlösung und giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Mit Baryt giebt es eine in Alkohol unlösliche Verbindung: $BaO \,.\, C_{36}H_{24}O_{24}$; die Bleiverbindungen enthalten auf $C_{36}H_{24}O_{24} = 1$, 4 und 6 Aeq. Bleioxyd.

Caramelin bleibt bei stark erhitztem Caramel beim Behandeln mit Wasser zurück, gemengt mit mehr oder weniger verkohltem Zucker; es zeigt aber hinsichtlich seiner Löslichkeit, nach Gélis, drei Modificationen. A ist in Wasser löslich, B unlöslich darin, löslich in anderen Lösungsmitteln, C in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich.

Aus dem beim Behandeln von Caramel mit kaltem Wasser bleibenden Rückstand wird Caramelin B durch siedendes Wasser (wobei es in A übergeht) ausgezogen, sowie durch 60procentigen Alkohol oder durch alkalische Flüssigkeiten. Aus der heiss bereiteten wässerigen Lösung, die Caramelin A enthält, und beim Erkalten nichts absetzt, scheidet sich Caramelin B beim Abdampfen in Häuten, beim Fällen mit Alkohol als Niederschlag. Das Caramelin ist $C_{96}H_{51}O_{51}$ [1]), es ist eine nicht schmelzbare schwarze glänzende Substanz, unlöslich in kaltem Wasser und in starkem Alkohol, löst sich aber in wässerigem Alkohol, diesen etwa zwölfmal so stark färbend wie Caramelan. Beim Trocknen oder beim Stehen im feuchten Zustande wird das Caramelin ganz unlöslich (Modification C).

Das Caramelin reducirt Gold- und Silbersalze, sowie die alkalische Kupferoxydlösung; es wird durch die meisten Metallsalze gefällt; es bildet mit Baryt und Bleioxyd die unlöslichen Verbindungen:



$BaO \,.\, C_{96}H_{50}O_{50}$ und $2\,BaO \,.\, C_{96}H_{50}O_{50}$; $PbO \,.\, C_{96}H_{50}O_{50}$.

Beim stärkeren Erhitzen wird der Caramel weiter zersetzt, es bilden sich die gleichen Producte wie bei der trockenen Destillation von Zucker, und Kohle bleibt zurück.

Glucose und Fruchtzucker geben auch beim Erhitzen ein dem Caramel ähnliches Product, zum Theil schon bei niederer Temperatur. Nach Gélis bilden sich Körper, die dem Caramelan, Caramelen, Caramelin ähnlich, aber doch nicht damit identisch sind.

Eine Lösung von Caramel in Wasser (1 Thl. in 4 Thln.) war früher als *Tinctura Sacchari* officinell; man wendet die wässerige oder weingeistige Lösung häufig als Färbungsmittel an für Confituren, Liqueure, Branntwein, Speisen u. s. w.; sie ist wegen der intensiven Farbe, des geringen Geschmacks und der Unschädlichkeit für solche Verwendung ganz geeignet. *Fe.*

Caramelan nennt Völckel ein in Wasser und Weingeist unlösliches Product, $C_{24}H_{13}O_{13}$, welches durch Erhitzen von Zucker auf 250° bis 300° C. sich bildet (s. unter Zucker). Verschieden davon ist der Caramelan von Gélis (s. S. 784).

Caramelen s. unter Caramel.

Caramelin nennt Maumené [2]) ein in Wasser, Alkalien und

[1]) Nach einer früheren Mittheilung sollte das Caramelin $2\,HO \,.\, C_{96}H_{50}O_{50}$ sein, und sich wie eine zweibasische Säure verhalten (Compt. rend. T. XLV, p. 590).

[2]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 422.

Säuren unlösliches Zersetzungsproduct des Zuckers $= C_{12}H_4O_4$, durch Erhitzen mit Zinnchlorid erhalten (s. unter Zucker). Gélis nennt so einen ganz verschiedenen Körper, ein Zersetzungsproduct des Caramels (s. S. 785).

Caranna-Gummi s. *Resina Carannae*. Ein Harz, welches von *Bursera gummifera*, nach Lindley von *B. acuminata* Willd., nach Anderen von *Amyris* (*Icica*) *Caranna* abgeleitet wird. Es kommt in Stücken vor, die mit Rohrblättern umwickelt sind, ist aussen schwärzlich grau, innen dunkelbraun, glänzend, in dünnen Stücken durscheinend, spröde, pulverisirbar. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und riecht anfangs wie Ammoniakgummi, später angenehm balsamisch; sein Geschmack ist bitterlich. Im Allgemeinen hat es Aehnlichkeit mit dem Guajacharz und man findet zuweilen Stücke von schwarzgrünlicher Farbe, auch ganz helle durchsichtige Stücke.

Das Carannaharz wurde früher in der Medicin zum Räuchern gegen Gicht angewendet, auch ein daraus destillirtes Oel, *Oleum Carannae*, innerlich gegeben. *Fe.*

Carapa moluccensis Dec. Indische Pflanze, deren Wurzelrinde, verwundet, ein weissliches Pulver ausschwitzt; dieselbe ist bitterlich adstringirend und wird, nach Rumph, gegen Cholera, sowie gegen andere gallige Krankheiten gegeben.

Carapa-Oel [1]). Bitteres fettes Oel der Fruchtkerne von *Carapa guianensis* und *C. tulucuna*. Wird von den Indianern zum Einreiben des Körpers benutzt, um sich gegen den Stich der Insecten zu schützen, und soll auch Kundah- oder Tallicoonah-Oel heissen.

Es wird durch Auspressen in der Sonnenwärme gewonnen. Es wird bei + 4° C. fest und schmilzt bei + 10° C. In Weingeist ist es wenig, in Aether leicht löslich. Durch Alkalien wird es verseift. Sein bitterer Geschmack rührt, nach Cadet, von einem Gehalte an Strychnin her, und soll ihm, nach Boullay durch Schwefelsäure entzogen werden können. Durch weiteres Auspressen der Früchte in der Hitze liefern dieselben ein bei 40° bis 50° C. schmelzendes Fett.

Carapa-Rinde. Die Rinde eines in Guiana und Hispaniola einheimischen Baumes, *Carapa guianensis* Aublet. *Personia Guareoides* W., *Xylocarpus Carapa* Spr. Dieselbe ist dick, aussen grau, runzlich, hier und da mit grünem Moos bedeckt, innen dunkelrothbraun, im Bruch eben, harzig, splittrig, von bitterm china-artigem Geschmack. Nach Petroz und Robinet [2]) verhält sich die Abkochung derselben gegen Reagentien ähnlich wie die der grauen China. Sie fanden in dieser Rinde: ein organisches Alkaloid (?) Carapin, Chinasäure (?), Chinaroth (?), rothen, farbigen Extractivstoff, grünes Fett und ein Kalksalz. Das Carapin ist weiss, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches; leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch und wird durch Gerbsäure gefällt. Das salzsaure und essigsaure Salz krystallisirt und löst sich in Wasser. — Wird von Mille gegen Wechselfieber angerühmt.

---

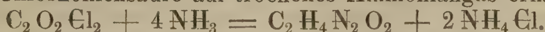
[1]) Cadet, Journ. de pharm. 1817 T. V, p. 49. — Boullay, l. c. 1821, T. VII, p. 293. — [2]) Journ. de pharm. 1821, T. VII, p. 293, 349.

Das schönmaserige Holz desselben Baumes wird zu Möbelarbeiten geschätzt.

Caventou[1]) hat die Rinde von *Carapa Tulucuna* untersucht, und darin neben Fett, Stärke und Holzfaser mehrere Farbstoffe (zwei rothe und einen gelben) gefunden neben einem Bitterstoff, den er Tulucunin nennt (s. d. Art.).

Carapin s. unter Carapa-Rinde.

Carbamid. Das primäre Diamid der zweibasischen Kohlensäure ist: $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ = also $C_2H_4N_2O_2$, d. i. die Zusammensetzung des Harnstoffs. Bis jetzt sind beide Körper nur als isomer betrachtet, nach Natanson[2]) ist Carbamid aber identisch mit Harnstoff, was nicht unwahrscheinlich, doch noch nicht unzweifelhaft ist. Nach Regnault[3]) wird Carbamid gemengt mit Salmiak durch Einwirkung von vollkommen trockener Chlorkohlensäure auf trockenes Ammoniakgas erhalten:



$$C_2O_2Cl_2 + 4\,NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Nach Natanson bildet sich hier um so mehr Carbamid, je sorgfältiger die Gase getrocknet sind.

Das Gemenge von Carbamid und Salmiak ist in Wasser und wässerigem Weingeist löslich; Natanson trennt das Carbamid aus diesem Gemenge durch Behandeln mit überschüssigem Barytwasser und Ausziehen der im Vacuum verdampften Lösung mit absolutem Alkohol, Abdampfen zur Trockne, Lösen in wenig Wasser und Behandeln der barytfreien Lösung mit Salpetersäure, worauf endlich die salpetersaure Verbindung durch kohlensauren Baryt zersetzt wird. Das so dargestellte Carbamid verhält sich in Geschmack, Krystallform und Löslichkeitsverhältniss wie Harnstoff (Natanson. Neubauer u. Kerner); es fragt sich, ob die Verbindungen und Zersetzungen beider genau die gleichen sind.

Carbamid (Harnstoff nach Natanson und Neubauer und Kerner) bildet sich auch beim Erhitzen von kohlensaurem Aethyloxyd mit Ammoniakgas in einer geschmolzenen Röhre auf 180° C.; das zuerst bei 100° C. entstandene carbaminsaure Aethyloxyd wird bei der höheren Temperatur durch das überschüssige Ammoniak zu Carbamid.

Das Carbamid wird durch die stärkeren Mineralsäuren leicht zersetzt, es zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak:



$$C_2O_2N_2H_4 + 2\,HO = C_2O_4 + 2\,NH_3.$$

Mit Salpetersäure bildet es, nach Natanson, eine schwer lösliche Verbindung; aus dem Gemenge von Carbamid mit Salmiak scheidet sich, nach Regnault, auf Zusatz von Salpetersäure keine Verbindung ab. Schwächere Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure, zersetzen das Carbamid nicht leicht.

Carbamid, in dem neben Carbonyl C_2O_2 auch Phenyl $C_{12}H_5$ enthalten ist, sind die Carbanilide und die Carbamid-Carbanilide (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1084 ff.). *Fe.*

Carbaminsäure, Carbamidsäure, Carbamid-Kohlensäure. Diese Säure ist im freien Zustande noch nicht dargestellt; sie

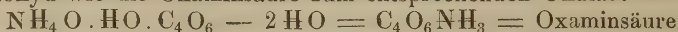
---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXV, p. 189.

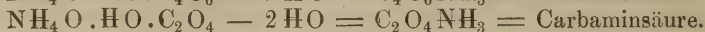
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 287.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIX, p. 180.

muss die Zusammensetzung $C_2H_3NO_4 = HO . C_2H_2NO_3$ haben oder $\left.\begin{matrix} NH_2 . C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Sie verhält sich zum doppelt-kohlensauren Ammoniumoxyd wie die Oxaminsäure zum entsprechenden Oxalat:



$$NH_4O . HO . C_4O_6 - 2HO = C_4O_6NH_3 = \text{Oxaminsäure}$$

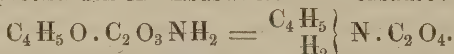


$$NH_4O . HO . C_2O_4 - 2HO = C_2O_4NH_3 = \text{Carbaminsäure.}$$

Fe.

Carbaminsaure Salze, Urethane zum Theil. Die Carbaminsäure ist eine einbasische Säure, ihre Salze sind $= RO . C_2H_2NO_3$. Es sind bis jetzt nur wenige Verbindungen bekannt, dargestellt sind besonders die Verbindungen mit Aethyl-, Amyl- und Methyloxyd. Eine Verbindung der Säure mit Ammoniumoxyd ist wahrscheinlich in dem sogenannten kohlensauren Ammoniak enthalten (s. unten). Mit den eigentlichen Metalloxyden hat die Säure noch nicht verbunden werden können. Die Verbindungen der Carbaminsäure mit den Oxyden der Alkoholradicale werden zuweilen als Urethane (von Ureum) bezeichnet, welchen Name Dumas zuerst der Aethylverbindung (s. d.) gab, weil er diese Säure als eine gepaarte Harnstoffkohlensäure ($C_2H_4N_2O_2 + C_2O_4$) ansah, und das Aequivalentgewicht der wasserfreien Carbaminsäure daher zu $C_4H_4N_2O_6$ annahm.

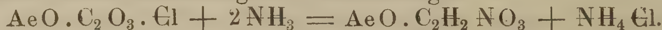
Den Elementen nach lassen sich die Verbindungen der Carbaminsäure mit Aethyl u. s. w. auch ansehen als wasserfreie Verbindungen der entsprechenden Aminbasen mit Kohlensäure:



$$C_4H_5O . C_2O_3NH_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . C_2O_4.$$

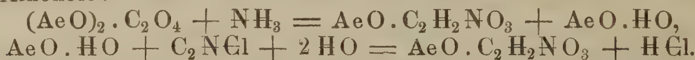
Die Bildung und das Verhalten der Verbindungen lässt eine solche Zusammensetzung jedoch nicht statthaft erscheinen.

Die carbaminsauren Salze werden auf verschiedene Weise erhalten; sie entstehen neben Salmiak aus den chlorkohlensauren Alkoholradicalen durch Einwirkung von Ammoniakgas:



$$AeO . C_2O_3 . Cl + 2NH_3 = AeO . C_2H_2NO_3 + NH_4Cl.$$

Sie bilden sich ferner bei Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf die betreffenden kohlensauren Salze oder von Chlorcyan auf die Alkohole:



$$(AeO)_2 . C_2O_4 + NH_3 = AeO . C_2H_2NO_3 + AeO . HO,$$
$$AeO . HO + C_2NCl + 2HO = AeO . C_2H_2NO_3 + HCl.$$

Carbaminsäure, in welcher aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, ist die Sulfocarbaminsäure (s. d. Art. Bd. VIII, S. 434); eine Oxysulfocarbaminsäure, 2 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Sauerstoff enthaltend, lässt sich verbunden mit Aethyloxyd im Xanthogenamid, mit Amyloxyd im Xanthamylamid annehmen (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 255 u. 802).

Carbaminsaures Aethyloxyd, Urethan (Dumas), Aethylurethan, Carbamid-kohlensaures Aethyloxyd, Aethyloxyd-Carboamid (Löwig). Eine indifferente schön krystallisirende Verbindung, von Dumas [1]) 1837 entdeckt. Zusammensetzung ist $C_6H_7NO_4$ oder $C_4H_5O . C_2H_2NO_2$, nach Berzelius ist die Formel $C_4H_5O . CO_2 + (NH_2CO)$ d. i. Carbamid-kohlensaures Aethyloxyd. Dumas betrachtete es, indem er die Formel zu $C_{12}H_{14}N_2O_8$ verdoppelte, als

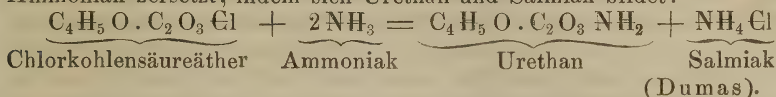
---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIV, p. 233.

2 ($C_4H_5O . C_2O_2$) + $N_2H_4CO_2$, d. i. kohlensaures Aethyloxyd mit Harnstoff.

Chlorkohlensäureäther (s. d. Art.) wird in überschüssigem flüssigen concentrirten Ammoniak gelöst, dabei erhitzt sich die Masse so, dass zuweilen ein starkes Aufkochen erfolgt. Die Lösung wird zuerst im luftleeren Raum zur Trockne abgedampft und der Rückstand dann in einer Retorte im Oelbade destillirt; dabei geht, während Salmiak zurückbleibt, der carbaminsaure Aether als ein flüssiges Oel über, welches beim Erkalten zu einer blättrigen wallrathähnlichen Masse erstarrt. Wenn die Substanz noch Salmiak enthält, was sich in der wässrigen Lösung bei Zusatz von Silber zeigt, so wird der Aether nochmals vorsichtig destillirt, wobei dann aller Salmiak zurückbleibt.

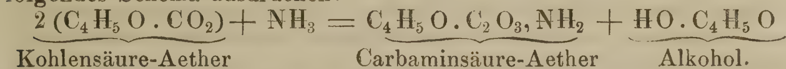
Chlorkohlensäure-Aether wird durch trockenes wie durch flüssiges Ammoniak zersetzt, indem sich Urethan und Salmiak bildet:



$$\underbrace{C_4H_5O . C_2O_3Cl}_{\text{Chlorkohlensäureäther}} + \underbrace{2NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{C_4H_5O . C_2O_3NH_2}_{\text{Urethan}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Salmiak}}$$

(Dumas).

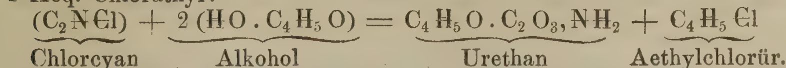
Aus kohlensaurem Aethyloxyd lässt sich das Urethan leicht darstellen, wenn es mit seinem gleichen Volum flüssigem Ammoniak übergossen wird; beim ruhigen Stehen löst sich der Aether ganz im Ammoniak, und beim Verdampfen der Lösung im Vacuum bleibt das carbaminsaure Aethyloxyd zurück, während Alkohol entweicht (Cahours [1]). Auch durch Erhitzen von kohlensaurem Aethyloxyd mit Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohr nicht über 100° C. bildet sich der Carbaminsäureäther (Natanson). Die Zersetzung lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



$$\underbrace{2(C_4H_5O . CO_2)}_{\text{Kohlensäure-Aether}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_5O . C_2O_3, NH_2}_{\text{Carbaminsäure-Aether}} + \underbrace{HO . C_4H_5O}_{\text{Alkohol.}}$$

Wird wässeriger Alkohol mit Chlorcyan zusammengebracht, so zeigt sich nicht augenblicklich eine Wirkung, diese tritt erst nach und nach ein, schneller im Sonnenlicht und beim Erwärmen auf dem Wasserbad; zuweilen kann die Reaction sich plötzlich so steigern, dass das Gefäss, in welchem die Lösung enthalten ist, mit Heftigkeit zertrümmert wird. Geht die Reaction in einem zugeschmolzenen Kolben bei gelinder Wärme allmälig vor, so scheiden sich Salmiakkrystalle ab; der Geruch nach Chlorcyan verschwindet, und statt dessen zeigt sich ein ätherartiger Geruch. Die Flüssigkeit wird dann destillirt, dabei geht Chloräthyl zuerst fort, bei 80° bis 130° C. geht Kohlensäureräther über, und endlich bleibt carbaminsaurer Aether neben Salmiak zurück, die wieder durch Destillation getrennt werden, indem der Aether bei 180° C. unzersetzt überdestillirt, und sich in der Vorlage beim Erkalten grosse blättrige Krystalle bilden (Wurtz).

Es bilden sich hier also neben Urethan noch Chloräthyl, kohlensaures Aethyloxyd und Salmiak. 1 Aeq. Chlorcyan und 2 Aeq. Alkohol enthalten die Elemente von 1 Aeq. Carbaminsäureäther und 1 Aeq. Chloräthyl:



$$\underbrace{(C_2NCl)}_{\text{Chlorcyan}} + \underbrace{2(HO . C_4H_5O)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O . C_2O_3, NH_2}_{\text{Urethan}} + \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür.}}$$

---

[1]) Compt. rend. de l'Acad. T. XXI, p. 629; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 141.

Der Salmiak, der sich bei dieser Reaction bildet, muss sich in Folge einer anderen Zersetzungsweise des Chlorcyans vielleicht neben Kohlensäureäther bilden; 1 Aeq. Chlorcyan (C_2NCl) kann nämlich unter Aufnahme der Elemente des Wassers ($4HO$) zerfallen in Salmiak (NH_4Cl) und 2 Aeq. Kohlensäure (C_2O_4), welche letztere sich mit Aethyloxyd vereinigt (Wurtz[1]).

Auch beim längern Stehen einer Lösung von Chlorcyan in Aether hatte sich neben Salmiak Urethan gebildet (Cloëz).

Der Alkohol, welcher zum Umkrystallisiren von rohem cyansauren Kali gedient hatte, theilte sich beim Abdampfen in zwei Schichten, die schwerere enthielt doppelt-kohlensaures Kali, die darüberstehende gab beim Verdampfen Urethan (Cloëz[2]).

Das carbaminsaure Aethyloxyd ist ausgezeichnet dadurch, dass es sehr leicht grosse schöne Krystalle bildet; es ist farblos, schmilzt unter 100° C., für sich erhitzt destillirt es bei 180° C. unverändert über, das ölige Destillat erstarrt zu einer blättrig-krystallinischen dem Wallrath ähnlichen Masse; feucht destillirt zersetzt sich ein Theil unter Entwickelung von Ammoniak (kohlensaurem Ammoniak?). Der Dampf des Aethers hat ein specif. Gewicht von 3,08. Es löst sich leicht in kaltem und warmem Wasser, wie auch in Alkohol; die Lösung ist neutral und wird nicht durch Silberlösung getrübt, wenn sie frei von Salmiak ist.

Carbaminsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_2H_2NO_3$, enthält die Elemente von wasserfreiem Ammoniak und wasserfreier Kohlensäure, $N_2H_6C_2O_4$, und man kann nicht zweifeln, dass das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak (Bd. IV, S. 474) auch carbaminsaures Ammoniumoxyd enthält, so wie dass verschiedene Verbindungen dieses carbaminsauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniumoxyd bestehen, und sich im kohlensauren Ammoniak finden (vergl. Bd. IV, S. 478).

Das carbaminsaure Salz ist bei Berührung mit Wasser sehr wenig beständig, es wandelt sich schnell in kohlensaures Ammoniumoxyd um, und die Lösung giebt daher nur die Reactionen dieses Salzes. Doch scheint das carbaminsaure Salz kurze Zeit gelöst bleiben zu können; denn wenn man z. B. Kohlensäure in Ammoniaklösung leitet, ohne dass diese sich erhitzt, so fällt diese Lösung die Chloride von Calcium und Barium erst nach einiger Zeit, oder wenn man erhitzt. Dieser Umstand ist bei Analysen von Wichtigkeit; man hat genau zu prüfen, ob nicht das Ammoniak Carbaminsäure enthält, und andererseits muss man z. B. bei Bestimmung von Kohlensäure in Mineralwasser durch Chlorcalcium die Flüssigkeit lange stehen lassen oder bis zum Sieden erhitzen, damit alle Kohlensäure als Kalkcarbonat niederfällt (Kolbe).

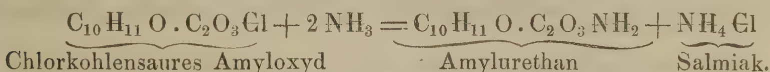
Carbaminsaures Amyloxyd, Carbamid-kohlensaures Amyloxyd, Amylurethan. Diese Verbindung ist von Medlock[3]) 1850 entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_{11}O . C_2O_3NH_2$ oder $C_{12}H_{13}NO_4$; nach Berzelius wäre es Carbamid-kohlensaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . CO_2 + CO,NH_2$. Diese Verbindung steht analog dem Aethylurethan. Ganz trockenes Chlorkohlenoxydgas (Phos-

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XX, p. 14; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 286. — [2]) l'Instit. 1857, p. 207; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 323. — [3]) Quart. Journ. of the Chem. Soc. II, p. 212; Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXI, S. 104; Pharm. Centralbl. 1850, S. 8.

gengas) wird in einen trockenen Ballon gebracht, der wasserfreies Fuselöl enthält; das Gas wird schnell unter Wärmentwickelung absorbirt (1 Gramm Fuselöl absorbirt fast 1 Liter Gas); war Feuchtigkeit zugegen, so bildet sich eine schwerere Schicht von wässeriger Salzsäure, und oben auf schwimmend eine bernsteingelbe Schicht von unreinem chlorkohlensauren Amyloxyd ($C_{10}H_{11}O \cdot C_2O_3Cl$); diese Verbindung kann durch Destillation nicht gereinigt werden, weil sie sich dabei zerlegt. Bei der Darstellung des Amyläthers wird daher die Gegenwart von Wasser sorgfältig vermieden und die unreine bernsteingelbe Flüssigkeit sogleich mit Ammoniak übergossen; dabei findet eine starke Erhitzung statt. Die auf der Oberfläche schwimmende Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie wird dann, um anhängendes Fuselöl zu entfernen, zwischen Fliesspapier abgepresst und darauf durch Waschen mit Wasser von Salmiak gereinigt (Medlock).

Zwischen dem chlorkohlensauren Amyloxyd und den Elementen des Ammoniaks findet nun folgende Umsetzung statt:



$$\underbrace{C_{10}H_{11}O \cdot C_2O_3Cl}_{\text{Chlorkohlensaures Amyloxyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{11}O \cdot C_2O_3NH_2}_{\text{Amylurethan}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Salmiak.}}$$

Das Amylurethan bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorcyan auf Amylalkohol; Fuselöl absorbirt Chlorcyan rasch, die Flüssigkeit bräunt sich und es scheidet sich reichlich Salmiak ab. Die Flüssigkeit wird dann destillirt, wo bei ungefähr 100° C. Chloramyl und bei 220° C. carbaminsaures Amyloxyd übergeht; um es zu reinigen, wird es aus Alkohol krystallisirt (Wurtz[1]).

Das Amylurethan ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; aus diesen Lösungen krystallisirt es in seideglänzenden irisirenden Nadeln; es schmilzt bei 60° C. und destillirt bei 220° C. unverändert; das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer fettigen blättrig-krystallinischen Masse.

Der carbaminsaure Amyläther löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure vollständig ohne sich zu zersetzen; Wasser scheidet ihn unverändert wieder ab; wird die Lösung erhitzt, so bildet sich Kohlensäure, schweflige Säure, Amylschwefelsäure und schwefelsaures Ammoniak.

Mit kaustischem Baryt erhitzt, zersetzt sich das Amylurethan, es bildet sich Kohlensäure, Ammoniak und Fuselöl, wobei ein Theil der Substanz das zu dieser Umsetzung nöthige Wasser abgiebt, indem er vollständig zerstört wird.

Carbaminsaures Methyloxyd, Urethylan (Dumas), Methylurethan, Carbamid-kohlensaures Methyloxyd, Methyloxyd-Carboamid. Die Verbindung ist von Dumas[2]) entdeckt, später von Echeverria[3]) zuerst rein dargestellt und näher untersucht. Ihre Zusammensetzung ist $C_4H_5NO_4$, d. i. $C_2H_3O \cdot C_2O_3NH_2$, oder nach Dumas $2(C_2H_3O \cdot CO_2) + C_2H_4N_2O_2$. Es enthält die Elemente von Methylamin und 2 Aeq. Kohlensäure: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_2O_4$.

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.], T. XX, p. 14; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 288. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVIII, p. 52. — [3]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XIX, p. 322; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 47 u. Bd. LXXIX, S. 110.

Wird chlorkohlensaures Methyloxyd mit Ammoniak übergossen, so löst es sich auf, und es bildet sich neben Salmiak ein weisses krystallisirbares Product, wahrscheinlich Methylurethan (Dumas).

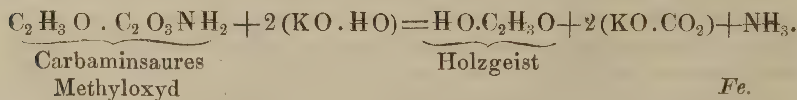
Um diese Verbindung rein zu erhalten, wird Chlorcyan in Holzgeist geleitet, der mit wenig Wasser versetzt ist; das Gas wird stark absorbirt; eine Einwirkung zeigt sich aber erst dann, wenn die Flüssigkeit mit dem Gas gesättigt ist; die Reaction wird dann bald so heftig, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth, und es scheidet sich Chlorammonium aus. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Retorte abgedampft, es geht Holzgeist (wahrscheinlich neben Chlormethyl und kohlensaurem Methyloxyd) fort; dabei scheidet sich noch mehr Salmiak aus, der wieder abfiltrirt und abgepresst wird, worauf man das Filtrat von Neuem in einer Retorte destillirt; sein Siedpunkt steigt hierbei fortwährend; das zwischen 140° und 180° bis 190° C. Uebergehende wird besonders aufgefangen, bei der letzten Temperatur jedoch die Destillation abgebrochen, weil nun der Rückstand in der Retorte dickflüssig und schwarz wird und ein stark gefärbtes Destillat giebt.

Aus der zwischen 140° bis 190° C. überdestillirten Flüssigkeit scheiden sich in 12 bis 24 Stunden regelmässige Krystalle von Methylurethan ab, welche, zwischen Fliesspapier ausgepresst, vollkommen rein sind.

Die Krystalle des carbaminsauren Methyloxyds bilden farblose durchsichtige verlängerte Tafeln, die aus einem schiefen rhombischen Prisma mit sehr verlängerten Endflächen entstanden sind. Sie sind nicht zerfliesslich (nach Echeverria), lösen sich sehr leicht in Wasser, 100 Thle. Wasser lösen bei 11° C. schon 217 Thle. Methylurethan; 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° C. nur 73 Thle., Aether löst die Krystalle noch weniger. Sie schmelzen bei 52° bis 55° C., und erstarren, wenn sie trocken, bei 52° C.; ist aber auch nur die geringste Menge Feuchtigkeit zugegen, so erstarren sie erst bei 50° C. Das Methylurethan siedet bei 177° C. und destillirt unverändert über, sein Dampf hat ein specif. Gewicht von 2,62.

Durch Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser versetzt ist, wird das carbaminsaure Methyloxyd in der Wärme zersetzt, es bildet sich Kohlensäure, schwefelsaures Ammoniak und Holzgeist. Wird dagegen der Aether mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickeln sich durch weitere Zersetzung des Methyloxyds neben Kohlensäure und schwefliger Säure noch brennbare Gase.

Durch Erhitzen mit Kali zerfällt der Carbaminsäuremethyläther in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure, welche sich mit dem Kali verbindet:



$$\underbrace{C_2H_3O \, . \, C_2O_3NH_2}_{\text{Carbaminsaures Methyloxyd}} + 2(KO \, . \, HO) = \underbrace{HO.C_2H_3O}_{\text{Holzgeist}} + 2(KO.CO_2) + NH_3.$$

Fe.

Carbanil, Carbanilid, Carbanilidsäure, s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1077, 1084, 1085, 1100.

Carbanilethan, Carbanimethylan s. unter Carbanilsäure 2. Aufl. Bd. I, S. 1101 u. 1103.

Carbazot nennt Thaulow ein, nach ihm, dem Cyan isomeres Gas, welches durch Glühen von Cyansilber erhalten wird. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie Cyan, denn es besteht aus C_2N, ist farblos, riecht eigenthümlich, greift die Augen stark an, und wirkt reizend auf die Schleimhäute der Respirationsorgane. Das Gas hat ein specif. Gewicht von 1,73, wird bei — 4°C. schon tropfbar flüssig; es ist brennbar mit rother Flamme. Wasser absorbirt 15 Vol. desselben. Kalium und Natrium verbrennen darin zu Carbazotmetallen. Es löst sich in Kalilauge auf; die Lösung ist gelb oder, wenn concentrirte Lauge genommen ward, braun; es scheidet sich bald ein Niederschlag von Paracyan daraus ab. Wird die gelbliche frische Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, so entsteht auf Zusatz von Eisenoxydullösung kein blauer Niederschlag. Das neutrale Kalisalz fällt nur die Lösung der Blei- und Silbersalze.

Hiernach ist also das Carbazot eine isomere Modification des Cyans, die sich vom Cyangase hauptsächlich durch ihren Geruch unterscheidet, und dadurch dass die Kaliumverbindung Eisensalze nicht fällt (Thaulow). *Fe.*

Carbazotsäure, syn. Trinitrophenylsäure, s. unter Phenylsäure Bd. VI, S. 205.

Carbobenzid, syn. für Benzon, weil es der empirischen Formel $C_{13}H_5O$ nach als Carboniumoxyd + Benzid $CO + C_{12}H_5$ angesehen werden kann.

Carbohydrochinonsäure. Zersetzungsproduct der Chinasäure durch Brom (s. Chinasäure).

Carboleïn s. Brennstoffe, künstliche, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 404.

Carbolsäure, syn. Phenylsäure (s. Bd. VI, S. 187.)

Carbolschwefelsäure, syn. Phenyloxydschwefelsäure.

Carbon, syn. Kohlenstoff.

Carbonate, syn. kohlensaure Salze.

Carbonbleispath, syn. Cerussit.

Carbonblende s. Zinnober.

Carbonisiren, syn. Verkohlen.

Carbonitrolinsäure, Carbonitrotoluolsäure. Beim Behandeln von Dracyl ($C_{14}H_8$) mit einem grossen Ueberschuss starker Salpetersäure erhielten Glénard und Boudault[1]) eine Säure, $C_{16}H_6O_4(NO_4)$, die sie Nitrodracylsäure nennen, die gegenüber dem Toluol ($C_{14}H_8$) Carbonitrotoluolsäure genannt ist (s. unter Toluol).

---

[1]) Compt. rend. T. XIX, p. 505.

Carbonspathe nannte Breithaupt[1]) die rhomboëdrisch krystallisirenden neutralen Verbindungen der Kohlensäure mit Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, deren allgemeine Formel $RO.CO_2$ ist.

Carbonyl ist das als zweiatomiges Radical C_2O_2 auftretende Kohlenoxyd, welches mit Sauerstoff oder Chlor verbunden in der Kohlensäure oder Carbonyloxyd, $C_2O_2.O_2$, und der Chlorkohlensäure oder Carbonylchlorid, $C_2O_2.Cl_2$, enthalten ist. Löwig nennt Carbonyle die ein zusammengesetztes Atom Kohlenstoff C_2, C_3, C_4 u. s. w. als Radical enthaltenden Verbindungen; hierher gehören die Oxalsäure, C_2O_3; Mesoxalsäure, C_3O_4, Krokonsäure, C_5O_4, u. a. m. *Fe.*

Carbopyrrolamid nennt Schwanert[2]) das Product der Destillation von schleimsaurem Ammoniak, das Pyromucamid von Malaguti (s. unter Schleimsäure Bd. VII, S. 354), dessen rationelle Zusammensetzung, nach ihm $\left.\begin{matrix}C_{10}H_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ ist. Durch Erhitzen mit Barytwasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. zerfällt es, es bildet sich Ammoniak und das Barytsalz einer neuen Aminsäure, der Carbopyrrolsäure, $BaO.C_{10}H_4NO_3$, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und durch Erhitzen mit Kalilauge nicht zersetzt wird. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird durch Salzsäure die freie Carbopyrrolsäure abgeschieden als weisser krystallinischer Niederschlag. Das Bleisalz $PbO.C_{10}H_4NO_3$ bildet schwerlösliche perlmutterglänzende Blättchen.

Wird die Lösung der Säure auf 60° C. oder darüber erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und es scheidet sich Pyrrol, C_8H_5N, als braune flockige Substanz ab. *Fe.*

Carbopyrrolsäure s. Carbopyrrolamid.

Carbo spongiae s. Bd. VII, S. 385.

Carbostyril. Zersetzungsproduct der Nitrocinnamylsäure durch Schwefelammonium (s. unter Cinnamylsäure).

Carbosulfamid s. Sulfocarbamid (Bd. VIII, S. 434).

Carbothiacetonin-Sulfhydrat nennt Städeler das Product, welches sich in gelben Krystallen absetzt bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton; es ist, nach ihm, $C_{20}H_{18}N_2S_4.2HS$, und das Carbothiacetonin also $C_{20}H_{18}N_2S_4$ (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 82).

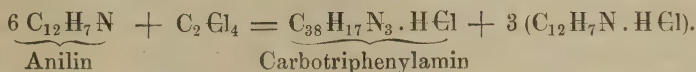
Carbothialdin. Zersetzungsproduct des Aldehyd-Ammoniaks durch Schwefelkohlenstoff (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 422).

Carbotriphenylamin, eine organische Base, Product der Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlenstoff; von Hofmann[3]) dargestellt. For-

---

[1]) Handbuch der Mineralogie Bd. II, S. 206.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 63.
[3]) Lond. Roy. Soc. Proc. T. IX, p. 284; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIV, p. 214; Chem. Centralbl. 1858, S. 863.

mel $C_{38}H_{17}N_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$, oder vielleicht $\left.\begin{matrix}C_2N\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Diese Base entsteht beim längeren Erhitzen von 3 Vol. Anilin und 1 Vol. Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, auf 170° bis 180° C.; seine Bildung giebt folgende Formel an:



$$\underbrace{6\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + C_2Cl_4 = \underbrace{C_{38}H_{17}N_3 . HCl}_{\text{Carbotriphenylamin}} + 3\,(C_{12}H_7N . HCl).$$

In dem schwärzlichen Rückstand findet sich unverändertes Anilin, welches beim Kochen mit Wasser verjagt wird, während Salzsäure aus dem Rückstand das Carbotriphenylamin löst, das durch Fällen mit Kali und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es krystallisirt in vierseitigen verlängerten Tafeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und selbst in kochendem Alkohol. Das Carbotriphenylamin hat bestimmt basische Eigenschaften, es löst sich in verdünnter Salzsäure, die Base wird aus dieser Lösung durch Alkali krystallinisch gefällt. Das Chlorwasserstoff-Carbotriphenylamin ist leicht löslich in überschüssiger Salzsäure, weniger in Wasser, es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung; es bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz: $C_{38}H_{17}N_3 . HCl + PtCl_2$. *Fe.*

Carbovinomethylid nennt Chancel[1]) einen Doppeläther der Kohlensäure mit Aethyloxyd und Methyloxyd $\left.\begin{matrix}C_4H_5\,O\\C_2H_3\,O\end{matrix}\right\}C_2\,O_4$, den er durch Destillation von gleichen Aequivalenten ätherschwefelsaurem und methylätherkohlensaurem Kali erhält.

Carburiren. Wenn Wasserstoffgas, Kohlenoxyd u. s. w. durch Benzol oder ähnliche flüchtige Oele geleitet wird, so sättigt sich das Gas mit Oeldampf, und brennt jetzt mit leuchtender Flamme. Man hat dieses Verfahren benutzt, um solches Gas, das an und für sich eine geringe Leuchtkraft hat, hellleuchtend zu machen, man hat das Gas mit Kohlenstoff versehen, oder „carburirt", nach dem von den Technikern dafür angenommenen Ausdruck.

Carbyl nannte Magnus den in der Aethionsäure enthaltenen Kohlenwasserstoff, C_4H_4.

Carbylschwefelsäure, syn. Aethionsäurehydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 269).

Carbylsulfat nannte Magnus ein Product, welches als wasserfreie Aethionsäure zu betrachten ist (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 268).

Cardamine amara L. Das Kraut dieser Pflanze enthält, nach Winckler[2]), eine mit der Myronsäure des Senfsamens identische oder ihr sehr ähnliche Stickstoff und Schwefel enthaltende organische Säure, welche für sich und in Verbindung mit Basen durch Einwirkung von Myrosin aus gelbem Senf (nicht durch Mandel-Emulsin) ein flüchtiges Oel liefert, welches dem Meerrettigöl sehr ähnlich, vielleicht mit

---

[1]) Compt. rend. T. XXXI, p. 521; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 316.
[2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVIII, S. 89.

ihm identisch ist. Das frische Kraut, welches wenig scharf aber sehr bitter schmeckt, enthält einen Bitterstoff, der von Bleiessig gefällt wird; der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt einen sauren Syrup, der auf Zusatz von Myrosin und Magnesia reichlich ätherisches Oel giebt. *Fe.*

Cardamomen. Die Früchte verschiedener im südlichen Asien, im westlichen und östlichen Afrika einheimischer Scitamineen aus den Gattungen *Eletteria* und *Amomum*. Die kleinen Cardamomen von Malabar sind die gebräuchlicheren; die eiförmige, dreifächrige, dreikantige strohfarbige und lederartige glatte $^1/_2$ bis $^3/_4''$ lange Kapsel umschliesst kleine schwärzliche Samen, die unregelmässig mehreckig und runzlig sind, sie haben einen durchdringend camphorartigen Geruch und einen stark gewürzhaften, etwas brennenden Geschmack. Die Cardamomen schwellen in Wasser zu einer schleimigen Masse an, sie enthalten nach Trommsdorf:

Aetherisches Oel	4,6
Fettes Oel	10,4
Stärkmehl	3,0
Pflanzenschleim mit Extractivstoff . . .	1,8
Farbstoff und ein organisch-saures Kalisalz	2,9
Stärkeartige Pflanzenfaser	77,3

Nach älteren Analysen sollen die Samen 12,5 Procent eines scharfen und brennenden Harzes enthalten.

Im Handel finden sich ausser dem kleinen Cardamomen verschiedene Sorten; *Cardamomum longum*, lange Cardamomen von *Eletteria media*, 1 bis $1^3/_4''$ lange graubraune gerippte Früchte von schwächerem Cardamomengeschmack.

Cardamomum rotundum von *Amomum Cardamomum*, fast kugelrund, 4 bis 6''' breit, bräunlichgelb, glatt, von cajeputartigem Geschmack.

Ausserdem kommen noch verschiedene andere Sorten[1]) aber selten nach Europa, so: der grosse Cardamomen, *C. majus* von verschiedenen Amomumarten; der grösste Cardamomen, *C. maximum* von *Am. Granum paradisi* u. m. a. *Fe.*

Cardamomenöl. Das ätherische Cardamomenöl ist frisch farblos oder blassgelb, es wird mit dem Alter dunkler; es hat den gewürzhaften Geruch und den brennenden Geschmack der Samen, zeigt ein specif. Gew. von 0,92 bis 0,945; es löst sich ausser in Alkohol, Aether und Oelen auch in kaustischem Kali; es detonirt nicht mit Jod, und wird durch Salpetersäure unter starker zuweilen bis zur Entzündung gehender Erhitzung zersetzt, indem sich ein gelbes Harz bildet. Das Oel färbt sich mit Schwefelsäure rothbraun, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure grünlichbraun.

Krystalle, die sich aus älteren Cardamomenöl abgesetzt hatten, bestanden aus $C_{20}H_{22}O_6$, d. i. $C_{20}H_{16} + 6HO$, die Formel des Terpentinölhydrats (Dumas und Péligot[2]).

Das fette Oel der Cardamomen schmeckt ranzig bitterlich, ist nicht austrocknend und verseift erst beim Kochen mit Kalilauge.

Fe.

[1]) Daniel Hanbury, On some rare kinds of Cardam.; Pharmac. Journ. 1855. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 334.

Cardol[1]). Ein indifferenter ölig harziger Körper, der von Städeler (1847) in den Früchten des *Anacardium* oder *Cassuvium occidentale* entdeckt wurde, und daher seinen Namen (von *Anacardium* und *oleum*) erhielt. Die Zusammensetzung des Cardols ist, nach Städeler, $C_{42}H_{31}O_4$ oder vielleicht richtiger $C_{42}H_{30}O_4$. Die Früchte, welche es enthalten, sind die sogenannten *Noix d'acajou*, Mahagoninuss oder westindische Elephantenlaus. In dem Pericarpium der Früchte ist ein brauner öliger balsamähnlicher Körper enthalten, der früher schon von Cadet und von V. de Maltos untersucht ist, und von Letzterem wegen seiner medicinischen Wirksamkeit gerühmt wird.

Um die harzige Substanz zu erhalten, werden die von den Kernen befreiten Nüsse mit Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt, und der Rückstand mit etwas Wasser abgewaschen, um geringe Spuren von Gerbsäure zu entfernen. Die rothbraune balsamähnliche Masse enthält nun, ausser geringen Spuren Ammoniak, eine krystallisirbare Säure, die Anacardsäure (s. Bd. I, S. 807), und Cardol. Um die Säure zu trennen, wird die Lösung des Balsams in Alkohol mit Bleioxydhydrat digerirt; dabei bleibt Cardol mit einigen Zersetzungsproducten und etwas Ammoniak in Lösung; diese wird mit dem Bleioxydhydrat gekocht, dann abgedampft, darauf in wenig Alkohol gelöst, und mit etwas Wasser bis zum Trübwerden gemischt, dann mit wässeriger Bleizuckerlösung versetzt, erhitzt und dabei der siedenden Lösung Bleiessig tropfenweise zugesetzt, bis dieselbe fast farblos geworden ist. Die entfärbte Lösung wird darauf, nachdem das Blei mit Schwefelsäure gefällt ist, abdestillirt und mit Wasser versetzt, wobei sich das Cardol abscheidet.

Im reinen Zustande ist das Cardol vielleicht farblos, nach der angegebenen Weise wird es als eine gelbliche oder röthliche ölige Flüssigkeit erhalten von 0,978^0 bei 23^0 C.; beim Erwärmen zeigt sie einen schwachen angenehmen Geruch. Das Cardol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist nicht flüchtig, wird beim Erhitzen zersetzt und brennt mit leuchtender Flamme. Cardol[2]), auf die Haut gebracht, bewirkt in wenigen Minuten ein lebhaftes Brennen; wird es dann entfernt, so bildet sich dennoch ein weisser Fleck, und nach 6 bis 8 Stunden eine Blase, die mit einem weissen eiterartigen Liquidum gefüllt ist, und deren Heilung ohne alle üblen Nebenwirkungen, jedoch langsamer erfolgt, als wenn Cantharidin angewendet wurde. Ein nicht ganz reines, für medicinische Zwecke jedoch hinlänglich reines Cardol liesse sich leicht darstellen durch Ausziehen der Früchte mit Alkohol, Digeriren der Lösung mit Bleioxydhydrat, bis sie nicht mehr sauer reagirt, theilweises Abdestilliren des Alkohols und Mischen des Rückstandes mit Wasser, wobei sich dann das Cardol als eine obenaufschwimmende Oelschicht abscheidet.

Das reine Cardol verändert sich an der Luft sehr langsam, nach längerer Zeit wird das Oel dunkler. Die Färbung tritt schneller ein

---

[1]) Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 154; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 252; Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 66.

[2]) Bertram hat bei wiederholter Darstellung von Cardol die Erfahrung gemacht, dass es sehr heftige Nebenwirkungen hervorruft, stärker als Canthariden-präparate. Manche Arbeiter zeigten sich so empfindlich, dass sich bei der geringsten Berührung Entzündung einstellte, ein Mal zeigten sich bei mehreren Personen Erscheinungen wie bei narkotischen Vergiftungen.

bei unreinem Cardol, oder in Berührung mit Basen oder mit basischem Bleisalz. Durch mässig starke Kalilauge wird das Cardol in eine gelblich zähe Masse verwandelt, die sich dann in der kalischen Flüssigkeit löst. An der Luft färbt sich die Lösung blutroth, und giebt dann mit den meisten Erden und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge. Das hier gebildete Product scheint $C_{42}H_{30}O_6$ zu sein. Wird das Cardol in Kalilauge gelöst längere Zeit der Luft ausgesetzt, besonders bei 60° bis 80° C., so färbt sich die Lösung rothbraun; beim Sättigen derselben mit Kohlensäure scheidet sich eine harzige braune Masse ab; wird diese in Aether gelöst und der Aether abdestillirt, so löst Alkohol einen Theil auf, während eine schwarzbraune Kaliverbindung als darin unlöslich zurückbleibt. Die alkoholische Lösung ist bei durchfallendem Lichte rothbraun, bei reflectirtem Licht grün und undurchsichtig; bei Zusatz von Kali bleibt dieser Dichroismus ungeändert; bei Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit dunkelgelb. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen nach dem Trocknen zimmtfarbenen Niederschlag; derselbe ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber in Aether, und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt; er enthält $3\,PbO + 2\,C_{42}H_{30}O_7$; das Cardol hat also Sauerstoff aufgenommen. Wird ein Gemenge von Bleioxydhydrat und Cardol, von Zeit zu Zeit mit Alkohol befeuchtet, der Luft ausgesetzt, so bekommt das Bleioxydhydrat eine violette Farbe, und siedender Alkohol zieht aus dem Gemenge eine rothe Bleiverbindung aus, während ein rothbraunes Bleisalz ungelöst zurückbleibt, wahrscheinlich derselbe Körper, welcher sich in Berührung mit Kali bildet.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cardol mit blutrother Farbe auf und zersetzt es, es bildet sich hierbei keine gepaarte Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser scheiden sich bald harzige, bald gummiartige Massen ab, je nachdem das Wasser sehr langsam oder rascher hinzukommt. Wird Cardol mit verdünnter Salpetersäure zusammen gebracht, so bildet sich ein dickflüssiger schön cochenillrother Körper, wie es scheint, dasselbe Product, welches durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung von Cardol entsteht. Wird Cardol langsam in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht gebracht, so dass die Masse sich nicht erwärmt, so erhält man zuletzt ein zinnoberrothes Pulver, welches sich nur schwer in Alkohol löst, aus welchem Wasser indessen einen Theil mit gelber Farbe löst. Beim Erhitzen von Cardol mit Salpetersäure bildet sich ein rothes schwammiges Harz, das beim längern Kochen sich in Salpetersäure mit gelber Farbe löst. Beim Abdampfen der Lösung zur Trockne finden sich im Destillat die flüchtigen fetten Säuren, während sich ein Sublimat, vielleicht von Korksäure, bildet.

Das Cardol ist durchaus keine Säure, es bildet aber doch mit einzelnen Basen, obwohl sehr lose Verbindungen; Basen, die leicht Sauerstoff abgeben, reducirt es vermöge seiner Neigung sich zu oxydiren. Basische Bleisalze fällen eine Lösung von Cardol in schwachem Weingeist leicht; es bilden sich weisse Niederschläge, die in starkem Alkohol löslich sind, und sich an der Luft schnell fleischroth und zuletzt rothbraun färben. Wird der Bleiniederschlag bei möglichstem Luftabschluss gebildet und ausgewaschen, so enthält das Salz: $PbO\,.\,C_4H_3O_3 + 3\,PbO\,.\,C_{42}H_{31}O_4$ ($C_{42}H_{30}O_4$?). Neutrales essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen die Lösung von Cardol nicht.

Fe.

Carduibenedictenbitter, Centaurin, im reinsten Zustande wohl identisch mit Cnicin. Das Carduibenedictenkraut von *Centaurea benedictus* oder *Cnicus benedictus* enthält, nach Morin[1]), einen eigenthümlichen Bitterstoff; er stellte ihn unrein dar aus dem alkoholischen Extract, durch Behandeln mit Aether, Abdampfen und Ausfällen mit Bleiessig; Abdampfen der vom Blei befreiten Lösung und Behandeln mit Aether und Alkohol, wobei der Bitterstoff in Aether gelöst wird und beim Verdampfen als eine gelbbraune Masse zurückbleibt, die in kaltem Wasser weniger, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leichter löslich ist.

Nativelle stellt diesen Körper aus *Centaurea benedictus* rein dar, er ist dann von Scribe[2]) näher untersucht und Cnicin genannt; Scribe fand diesen Körper noch in den Blättern vom *Centaurea calcitrapa*, und er meint, dass er in allen bitteren Pflanzen der *Cynarocephalen* enthalten sei. Das Cnicin enthält 62,6 Thle. Kohlenstoff, (gefunden 62,2 bis 62,9), auf 7,0 Thle. Wasserstoff (gefunden 6,9 bis 7,1 Thle.); da man das Atomgewicht nicht kennt, so lassen sich viele Formeln berechnen $C_{28}H_{18}O_{10}$; $C_{40}H_{26}O_{14}$; $C_{52}H_{34}O_{18}$ u. a. m.; eine ist nicht wahrscheinlicher als die andere.

Das Cnicin bildet weisse durchsichtige seideglänzende Nadeln, ist geruchlos, schmeckt rein bitter, ist an der Luft unveränderlich, reagirt neutral. Es ist leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, sehr wenig löslich in Aether.

Die alkoholische Lösung polarisirt rechts: $[\alpha]_r = + 130^0{,}68'$ (Bouchardat). Kaltes Wasser löst das Cnicin kaum, warmes leichter; beim fortgesetzten Kochen zersetzt sich die Lösung, wird erst trübe, und setzt dann einen dickflüssigen terpentinartigen Körper ab. Das Cnicin ist nicht flüchtig und verkohlt beim Erhitzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es und färbt sich dabei stark blutroth, beim Erhitzen schwärzt sie sich. Concentrirte Salzsäure wird davon sogleich grün, beim Erhitzen braun, und auf der Oberfläche sammeln sich dann ölartige Tropfen, die beim Erkalten eine harzartige Masse bilden. *Fe.*

Carex. Eine zu der Famile der *Cyperaceae* gehörende Pflanzengattung, von der manche Species sehr verbreitet sind. Bis jetzt sind nur einzelne Aschenanalysen bekannt: 1) von *Carex muricata* L. (von Sprengel[3]), 2) von *C. remota*, L., 3) von *C. acuta*, L. (von Witting[4]).

In 100 Thln. frischer Pflanzen sind enthalten:

	1.	2.	3.
Wasser	60,0	52,7	69,6
Organische Substanz	35,9	45,2	29,3
Asche	4,1	2,1	1,1

100 Thle. Asche enthalten:

	1.	2.	3.
Kali	18,2	23,5	37,9
Natron	1,1	0,7	0,3
Kalk	11,5	7,9	7,6
Magnesia	1,6	9,2	7,3
Thonerde	4,9	—	—
Eisenoxyd	3,5	2,2	1,4

[1]) Journ. de. chim. med. T. III, p. 105. — [2]) Compt. rend. T. XV, p. 803; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 191.
[3]) Journ. f. techn. Chem. Bd. IX, S. 12. — [4]) Ebend. Bd. LXIX, S. 149.

	1.	2.	3.
Manganoxyd	0,7	1,4	2,0
Phosphorsäure	1,2	4,9	7,7
Schwefelsäure	3,0	1,9	1,3
Kieselsäure	54,2	30,3	17,0
Kohlensäure	—	4,7	4,8
Chlorkalium	—	2,8	4,9
Chlornatrium	0,2	10,2	7,3

C. remota, A., und *C. acuta*, B., enthielt in 100 Asche:

	A.	B.
In Wasser lösliche Substanzen	49,1	57,5
In verdünnter Salpetersäure löslich	29,4	31,6
Unlöslich	21,5	10,8

Carfunkel Karfunkel, Trivialname der als Edelstein gebrauchten dunkelrothen Eisenthongranate und der Pyrope. *K.*

Caries s. Knochen, kranke.

Carinthin, Karinthin, Keraphyllit, von der Saualpe in Kärnthen, wurde von Karsten als blättriger Augit beschrieben, Hauy erkannte daran den Amphibolwinkel und Werner nannte es Karinthin. Mit dem Aussehen eines Amphibols ist die Zusammensetzung nicht ganz im Einklange, da die Analysen von Klaproth[1]) und Clausbruch[2]) abweichen. *K.*

Carmeïn s. unter Carminsäure.

Carmidin. Eine organische Base, von Williams[3]) durch Einwirkung von glühendem Kalk auf Lutidin erhalten; sie färbt sich mit Fichtenholz und Salzsäure schön roth, mit Chlorkalk blaugrün; es ist demnach möglicherweise ein Gemenge von Pyrrhol und Vertidin. Die Zusammensetzung ist nicht ermittelt. *Fe.*

Carmin. Dieser im Handel vorkommende aus Cochenille dargestellte schöne Farbstoff ist mehr oder weniger reine Carminsäure mit einer geringen Menge Thonerde verbunden. Zur Darstellung des Carmins wird Cochenille mit Wasser meistens unter Zusatz von etwas Alaun oder von Alaun und Weinstein ausgekocht, die heisse Flüssigkeit, vom ungelösten Theile abgezogen, bleibt dann einige Tage in flachen Gefässen stehen, wobei sich der Carmin absetzt. Oder man fällt die mit etwas Alaun bereitete Cochenilleabkochung mit ein wenig Zinnlösung.

So soll 1 Thl. Cochenille mit 10 Thln. Regenwasser in einem Zinngefäss 6 Minuten lang gekocht, dann $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ Alaun zugesetzt und noch kurze Zeit erhitzt werden, worauf man die Flüssigkeit durch Siebe in Porcellangefässe giesst; nach einigen Tagen hat sich der feinste Carmin abgesetzt; die abgegossene Flüssigkeit liefert bei längerem Stehen dann noch eine zweite Sorte. 1 Pfd. Cochenille soll 1 bis $1^1/_2$ Loth feinsten Carmin und halb so viel zweite Sorte geben.

Andere Vorschriften geben an, dass man die Cochenille mit Zusatz von wenig kohlensaurem Alkali (etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$) auskocht, dann

---

[1]) Dessen Beiträge. Bd. IV, S. 189. — [2]) Rammelsb. Handwörterb. Suppl. I, S. 72. — [3]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, S. 97; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 468.

Alaun (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$) oder statt dessen Sauerkleesalz, oder eine schwache Säure zusetzt, und die Flüssigkeit hinstellt zum Absetzen des Carmins. Nach einer Vorschrift soll die Cochenille mit Zusatz von $^1/_8$ bis $^1/_6$ saurem oxalsauren Kali ausgekocht werden.

Nach einer sehr gerühmten Vorschrift soll 1 Thl. Cochenille mit 75 Thln. Wasser zwei Stunden lang gekocht, dann $^3/_{32}$ Salpeter und vier Minuten später $^1/_8$ Sauerkleesalz zugesetzt werden; man lässt noch zehn Minuten sieden, dann vier Stunden absetzen, und giesst darauf die Flüssigkeit in flache Glasschalen, wo sich der Carmin in mehreren Wochen absetzt. Er wird im Schatten getrocknet.

Um die Abscheidung des Carmins zu beschleunigen, setzt man der Abkochung auch etwas gelösten Leim (Hausenblase) oder Eiweiss zu.

Die Farbe des Carmins ist verschieden nach der Beschaffenheit der Materialien und der Art der Bereitung; die Schönheit und der Glanz der Farbe soll auch von der günstigen Einwirkung eines hellen sonnigen Lichtes bei der Fabrikation abhängig sein. Es soll daher nicht möglich sein, in England einen schönen Carmin darzustellen.

Der Carmin ist eine sehr geschätzte Farbe, er dient als Wasser- und Oelfarbe, zum Färben von Blumen, von Confitüren u. s. w.; in 5 bis 6 Thln. Ammoniak gelöst, giebt er den flüssigen Carmin; eine Lösung von 1 Thl. Carmin in etwa 100 Thln. Ammoniakflüssigkeit mit etwas arabischem Gummi versetzt dient als rothe Dinte. Die Carminfarbe leidet durch Seife und alkalische Flüssigkeiten, so wie durch die Sonne. Der hohe Preis dieser Farbe beschränkt ihre Anwendung, giebt aber auch zu Verfälschungen Veranlassung, z. B. mit Bleiweiss, Mennige, Zinnober, Thonerde, Stärke; letztere lässt sich durch das Verhalten gegen Wasser und Jod, so wie durch das Mikroskop erkennen; die Metallverbindungen lassen sich durch Schlämmen erhalten, und finden sich in der Asche; diese Beimengungen bleiben auch beim Lösen des Carmins in verdünntem Ammoniak zurück. *Fe.*

Carmin, blauer, Indigocarmin, gefällter Indigo, heisst das mehr oder weniger reine indigblauschwefelsaure Kali oder Natron (s. d. Art. Bd. IV, S. 49), wie es durch Fällung der schwefelsauren Indigolösung mit Potasche oder mit Soda, oder zuweilen auch mit Kochsalz dargestellt wird.

Carmin, rother, s. Carminsäure u. Carmin.

Carminaphton, ein von Laurent entdecktes Zersetzungsproduct des Naphtalins, welches durch Einwirkung von Chromsäure entsteht (s. Naphtalin, Zersetzungsproducte durch Chromsäure Bd. V, S. 441).

Carmindin. Laurent erhielt durch Einwirkung von Ammoniak auf Bibrom-Isatin ein Product, welches er Bibrom-Carmindin nennt (s. Bd. IV, S. 132).

Carminlack. Verbindungen von Carminsäure mit Thonerde und zum Theil mit Zinnoxyd, gemengt mit überschüssiger Thonerde in wechselnder Menge, kommen unter verschiedenen Namen: Carminlack, Münchener-, Florentiner-, Pariser-, Wiener-Lack u. s. w. im Handel vor. Diese Lacke werden aus geringeren Cochenillesorten oder aus

dem Rückstande von der Carminbereitung dargestellt durch Auskochen mit 2 Thln. Alaun und Fällen der Abkochung mit kohlensaurem Alkali, auch setzt man wohl etwas Zinnlösung zu. Oder man versetzt die Cochenilleabkochung auch wohl mit Thonerdehydrat. Oder man kocht 2 Thle. Cochenille mit 20 Thln. Wasser und 1 Theil Weinstein aus, und setzt hiernach 30 Thle. Alaun zu nebst etwas Zinnsalz; nachdem sich beim Erkalten etwas Lack abgesetzt hat, wird durch kohlensaures Alkali noch mehr gefällt. Der Carminlack dient als Wasser- und Oelfarbe in der Malerei, zum Bedrucken von Tapeten, in der Stein- und Buchdruckerei; die Farbe ist schön und dauerhaft. Die Carminlacke werden zuweilen mit Farbholzlack verfälscht; kocht man solchen Lack mit wenig Wasser, und setzt etwas Eisenchlorid zu, so wird die Farbe schmutzig rothbraun, auf Zusatz von Oxalsäure wird der Carminlack wieder roth, der Farbholzlack aber dunkelgelb. *Fe.*

Carminoïd der Alkanna, *Carminoïd d'orcannette* nennt Béral den mit Aether ausgezogenen rothen Farbstoff der unächten Alkannawurzel, das Anchusin (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 471.

Carminsäure, Carmin, Coccusroth. Der ausgezeichnet schön rothe Farbstoff der Cochenille (s. d. Art.) ist zuerst, aber unrein von Pelletier und Caventou[1]) (1818) dargestellt, später ist er von Warren de la Rue[2]) untersucht, der den Farbstoff als Carminsäure bezeichnet, und ihm die Formel: $C_{28}H_{14}O_{16}$ giebt; Schützenberger[3]) glaubt, dass die Carminsäure von Warren de la Rue ein Gemenge sei, dass die reine Säure $C_{18}H_8O_{10}$, dass damit gemengt auch eine Oxycarminsäure $C_{18}H_8O_{14}$ vorkomme, und dass vielleicht auch dazwischen stehende Säuren $C_{18}H_8O_{12}$ und $C_{18}H_8O_{13}$ existiren. Die Resultate von Schützenberger sind durchaus unzureichend diese Annahmen zu bestätigen, und sind daher weitere Untersuchungen abzuwarten. Bis dahin muss man die Untersuchung von Warren de la Rue als richtig gelten lassen.

Preisser hatte behauptet, mit Hülfe von (unreinem) Bleioxydhydrat den Farbstoff der Cochenille abgeschieden zu haben, er nannte ihn Carmeïn, und wollte daraus farblose Krystalle von „Carmin" erhalten haben, der sich in Lösung wieder zu Carmeïn oxydire. Arppe[4]) hat gezeigt, dass, wenn nach der Angabe von Preisser mit basisch-salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird, aus der mit Schwefelwasserstoff zersetzten Lösung Krystalle von Oxalsäure erhalten werden.

Bis jetzt ist die Carminsäure nur aus der Cochenille dargestellt; Belhomme[5]) giebt an, dass die Blüthen von *Monarda didyma* L. auch Carminsäure enthalten; es fehlen aber alle Belege für diese Behauptung.

Wagner[6]) hat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Morin-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VIII, p. 250; T. LI, p. 194. — [2]) Chem. Soc. Mem. T. III, p. 154; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 511; Pharm. Centralbl. 1848, S. 81; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 788. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIV, p. 52; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 444; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 462; Chem. Centralbl. f. 1851, S. 943. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 101. — [5]) Compt. rend. T. XLIII, p. 382. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 462; Pharm. Centralbl. f. 1851, S. 407.

gerbsäure eine rothe Säure dargestellt, die er Rufimoringerbsäure nennt, welche, nach ihm, $C_{14}H_7O_8$ ist, und die er für identisch hält mit der Carminsäure von Warren de la Rue. Die Rufimorinsäure ist kaum löslich in Wasser, während die Carminsäure sich in allen Verhältnissen darin löst; die geringste Menge Ammoniak macht auch die erstere Säure leicht löslich in Wasser, und so könnte wohl die Gegenwart einer geringen Menge Ammoniak in der aus Cochenille dargestellten Carminsäure diesen Unterschied bedingen (Wagner). — Die weiteren Eigenschaften und Darstellung der Rufimorinsäure s. bei Moringerbsäure, Umwandlungen, Bd. V, S. 386).

Bei der Darstellung der Carminsäure aus Cochenille besteht die Schwierigkeit, ein reines Präparat zu erhalten, darin, dass es nicht leicht gelingt, alle Phosphorsäure und alle stickstoffhaltige organische Materie (s. „Cochenille"), abzuscheiden.

Unrein wird die Carminsäure durch mehrmaliges Auskochen der Cochenille mit Aether, zuletzt mit Alkohol und Verdunstenlassen der gemischten Lösungen erhalten; der Carmin scheidet sich hier in Verbindung mit Fett und Coccin in rothen Körnern ab; durch Behandeln mit starkem Alkohol löst man Carmin und Fett auf, auf Zusatz von $1^1/_2$-fachem Volumen Aether scheidet sich dann nach einiger Zeit Carmin aus (Pelletier).

Reiner wird die Carminsäure nach Warren de la Rue erhalten, wenn man 1 Thl. Cochenille mit 40 Thln. Wasser etwa 20 Minuten lang kocht, die colirte Abkochung nach dem Absetzen decantirt, darauf mit einer schwach sauren Lösung von essigsaurem Bleioxyd (auf 6 Thle. Salz 1 Thl. Säure) fällt und den Niederschlag auf Leinwand auswäscht, so lange sich noch eine merkbare Reaction mit Quecksilberchlorid, von der stickstoffhaltigen Substanz herrührend, zeigt. Der ausgewaschene Niederschlag wird, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; beim Umrühren entfärbt sich die Flüssigkeit im Anfange leicht, indem das Schwefelblei den Farbstoff fällt; durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff wird zuletzt alles Bleisalz zersetzt und dann eine tiefrothe Flüssigkeit erhalten. Diese fällt man nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs nochmals mit angesäuerter Lösung von essigsaurem Bleioxyd, und zersetzt den Niederschlag nach dem Auswaschen abermals mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene dunkelrothe Lösung wird nun zuerst im Wasserbade bei höchstens 38°C. eingedampft, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ausgetrocknet, um die rohe Carminsäure zu erhalten. Diese enthält noch Phosphorsäure und eine Stickstoffverbindung; um sie davon zu reinigen, werden $^7/_8$ der rohen Säure in siedendem absoluten Alkohol, das letzte $^1/_8$ der Säure in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; mit diesem carminsauren Bleioxyd digerirt man die alkoholische Lösung der rohen Carminsäure, um die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd abzuscheiden. Die alkoholische Lösung wird darauf mit Aether versetzt, wobei sich ein rother Niederschlag bildet, der die Stickstoffverbindung, aber auch noch Farbstoff enthält. Um den letzten abzuscheiden, löst man den rothen Niederschlag nochmals in Alkohol, und fällt wieder mit Aether, wobei die Stickstoffverbindung als brauner in Aether unlöslicher Niederschlag sich abscheidet, während Carminsäure in Lösung bleibt. Die Lösungen der reinen Carmin-

säure in Aether-Weingeist werden in einer Retorte abdestillirt und zuletzt im Vacuum zur Trockne abgedampft.

Die reine Carminsäure ist trocken eine purpurbraune zerreibliche unter dem Mikroskop durchscheinende Masse, nach dem Zerreiben wird sie schön roth; sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser oder Alkohol, so wie in einem Gemenge von Weingeist und Aether, aber wenig in reinem Aether. Die wässerige Lösung verändert sich nicht an der Luft; die trockene Säure zersetzt sich erst über 136°C. unter Bildung eines sauren Destillats; bei Rothglühhitze zersetzt, bilden sich rothe Dämpfe in geringer Menge, aber ohne alle Spuren öliger Materien. Carminsäure löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung.

Nach Schützenberger wird Carminsäure in Lösung durch Wasserstoff im Entstehungszustand entfärbt, die Färbung erscheint aber bei Zutritt von Luft schnell wieder.

Wässeriges Ammoniak soll bei mehrtägiger Einwirkung auf Cochenille die Carminsäure in ein violettes Pigment verwandeln, das durch Säuren nicht mehr roth wird, und wahrscheinlich eine Amidverbindung der Carminsäure enthält (Schützenberger).

Chlor, Jod und Brom verwandeln die Carminsäure schnell; mit Brom bildet sich ein gelber in Alkohol löslicher Körper. Selbst verdünnte Salpetersäure zersetzt die Carminsäure in der Wärme. Wird 1 Thl. Carminsäure nach und nach in 6 bis 7 Thle. erwärmter Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht getragen, so findet eine lebhafte Entwickelung rother Dämpfe statt. Sobald die starke Einwirkung aufgehört hat, wird die Lösung etwa zwei Stunden im Sieden erhalten, wobei der grösste Theil der Salpetersäure verdampft, und worauf die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, einem Gemenge von Oxalsäure mit Nitrococcussäure. Um beide zu trennen, fällt man die wässerige Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd; die von oxalsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen gelbe rhombische Prismen von Nitrococcussäure, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden; die Zusammensetzung dieser Säure ist $2HO.C_{16}H_3N_3O_{16} + 2aq.$; sie ist eine zweibasische Säure, im krystallisirten Zustande mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche bei 100°C. fortgehen; die getrocknete Säure ist $2HO.C_{16}H_3N_3O_{16}$. Die rationelle Formel derselben ist zweifelsohne $2HO.C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, d. i. die Trinitrosäure einer stickstofffreien Säure, der Coccussäure $2HO.C_{16}H_6O_4$, die für sich nicht bekannt ist; die Anisinsäure von Cahours und Laurent ist freilich $HO.C_{16}H_7O_5$, und Cahours hat aus dieser Säure eine Trinitroanisinsäure dargestellt; ob aber diese Säure mit der Nitrococcussäure noch mehrere Eigenschaften gemein hat als die Zusammensetzung, muss sich erst bei weiteren Untersuchungen zeigen. Auf welche Weise die Bildung der Nitrococcussäure aus der Carminsäure zu erklären sei, ist noch nachzuweisen. Die Nitrococcussäure krystallisirt in rhombischen Platten von rein gelber Farbe, ist löslich in kaltem, mehr noch in heissem Wasser, ferner in Alkohol und in Aether; die Lösung färbt die Haut gelb; sie löst Zink und Eisen auf, und wird durch Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer neuen Säure zersetzt.

Die Nitrococcussäure neutralisirt die Basen, ihre Salze sind alle in Wasser, mehrere auch in Alkohol löslich, sie krystallisiren meistens leicht; beim Erhitzen detoniren dieselben heftig.

Nitrococcussaures Ammoniumoxyd: $2NH_4O.C_{16}H_3(NO_4)_3O_4 + HO$. Das Salz scheidet sich in büschelförmigen Nadeln ab, wenn eine ätherische Lösung der Nitrococcussäure mit Ammoniak gesättigt wird. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen wahrscheinlich unter gleichzeitiger Zersetzung.

Nitrococcussaurer Baryt: $2BaO.C_{16}H_3(NO_4)_3O_4 + 2HO$. Die Säure wird mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, worauf nach dem Abdampfen des Filtrats sich das Salz beim Erkalten in kleinen gelben Krystallen abscheidet, die in Wasser löslich, aber in Alkohol unlöslich sind.

Nitrococcussaures Kali: $2KO.C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$. Das Salz bildet sich beim Sättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kali; es schiesst beim Verdampfen in kleinen gelben Krystallen an, und scheidet sich als ein blassgelber Niederschlag ab, wenn eine ätherische Lösung der Säure mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt wird. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, löst sich schwer in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether.

Nitrococcussaures Kupferoxyd. Das Salz krystallisirt in apfelgrünen Nadeln beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in wässeriger Nitrococcussäure.

Nitrococcussaures Silberoxyd: $2AgO.C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$. Wird Silberoxyd mit einer wässerigen Lösung von Nitrococcussäure gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich ein brauner Niederschlag, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt ein Silbersalz, welches nicht mehr Nitrococcussäure enthält. — Wird kohlensaures Silberoxyd ohne Anwendung von Wärme in wässeriger Nitrococcussäure gelöst, die Lösung sodann im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, so bilden sich voluminöse gelbe nadelförmige Krystalle von nitrococcussaurem Silberoxyd, die bei 100° C. orangegelb werden; sie sind löslich in Wasser und Alkohol; über 200° C. erhitzt explodiren sie mit grosser Heftigkeit. *Fe.*

Carminsaure Salze. Die Carminsäure ist eine schwache Säure; ihre wässerige Lösung reagirt nur wenig sauer. Die Säure färbt sich in wässeriger Lösung durch die Alkalien purpurroth ohne Fällung; in der alkoholischen Lösung entstehen purpurfarbige Niederschläge. Die wässerige Lösung der Carminsäure wird durch die alkalischen Erden purpurfarbig gefällt; schwefelsaure Thonerde schlägt die Lösung erst nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak nieder, wobei sich ein prachtvoll carminrother Lack bildet. Zinnchlorür und Zinnchlorid färben die Lösung der Säure tief carminroth, ohne sie zu fällen; die essigsauren Salze von Kupferoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd und Zinkoxyd geben purpurrothe Niederschläge; das Silbersalz zersetzt sich leicht unter Reduction von Silber. Die salpetersauren Oxyde von Blei, Quecksilber und Silber geben röthliche Fällungen.

Die Salze der Carminsäure sind besonders von Warren de la Rue untersucht; sie sind sehr schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten, vielleicht weil die Fällungsmittel selbst sich zum Theil mit dem Niederschlag verbinden. Es ist bis jetzt nur das Kupfersalz von bestimmter Zusammensetzung erhalten.

Bei Erhitzen von Jodäthyl und carminsaurem Natron auf 125° C. bildet sich Jodnatrium und ein rother in Alkohol löslicher Körper, viel-

leicht eine Aethylverbindung der Carminsäure (Schützenberger).

Carminsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{28} H_{14} O_{16}$. Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Carminsäure schlägt sich nur theilweise mit essigsaurem Kupferoxyd nieder; der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet; es ist eine bronzefarbene, harte Masse, die sich schwer pulvern lässt. Vielleicht ist diese Verbindung auch ein saures Salz. *Fe.*

Carminspath nennt Sandberger ein Mineral, welches, nach ihm, wahrscheinlich Arseniate von Bleioxyd und Eisenoxyd enthält; vielleicht enthält es aber auch arsensaures Blei und Eisenoxydul und ist dann ein Arsen-Pyromorphit. Es findet sich in nadelförmigen Krystallen so wie in traubigen und kugeligen Massen von carmin- bis ziegelrother Farbe zu Horhausen im Saynschen. *Fe.*

Carmufellinsäure (von Carmufel, Nelkenbaum) haben Muspratt und Jos. Danson [1]) eine Säure genannt, welche sie durch Oxydation des wässerigen Nelkenextracts mit Salpetersäure erhielten. Formel: $C_{24} H_{20} O_{32}$.

Zu ihrer Darstellung kocht man Nelken (etwa 20 Pfund) mit Wasser aus, dampft den Auszug zu $^1/_5$ Volumen ein und übergiesst den Rückstand mit kalter Salpetersäure, womit man ihn in der Kälte so lange stehen lässt, bis die Masse nicht weiter aufschwillt. Man digerirt alsdann mehrere Tage im Sandbade, wobei Stickoxyd, Kohlensäure und ein zu Thränen reizendes Gas entweichen. Die alsdann von dem Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit, welche Oxalsäure und Carmufellinsäure enthält, setzt letztere nach dem Eindampfen in gelben glimmerartigen Schüppchen ab. Sie wird in kochendem Wasser gelöst, und das durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd erhaltene unlösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich dann nach dem Eindampfen die Säure in weissen Krystallen aus.

Die Carmufellinsäure ist in Alkohol, Aether und kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser, heissem Ammoniak und Kali löslich. — Beim Erhitzen giebt sie ein gelbes Oel und verbreitet den Geruch nach verbranntem Zucker. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; damit erhitzt verkohlt sie die Säure unter Entbindung von schwefliger Säure. Eine mässig concentrirte Lösung der Säure fällt die Salze der alkalischen Erden, und erzeugt damit eine so dichte gallertartige Masse, dass man das Gefäss umkehren kann ohne dass sie ausfliesst. Mit Kupfersalzen erzeugt sie einen flockigen grünen, mit Silber- und Eisenoxydulsalzen einen ähnlichen weissen, mit Eisenoxydsalzen einen gelben flockigen Niederschlag.

Der carmufellinsaure Baryt, $BaO . C_{24}H_{20}O_{32}$, durch Kochen äquivalenter Mengen von Säure und essigsaurem Baryt erhalten, ist in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich.

Ebenso das Bleisalz: $PbO . C_{24} H_{20} O_{32}$. *(H. K.) Fe.*

Carnallit nannte H. Rose [2]) ein rothes durch Eisenoxyd ge-

---

[1]) Phil. Mag. Octbr. 1851; Pharm. Centralbl. 1852, S. 316. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 161.

färbtes, grosskörniges, im Bruche muschliges und wachsartig glänzendes Mineral von Stassfurt, welches im Wasser leicht löslich ist und in Folge Oesten's Analyse nach H. Rose der Formel K Gl + 2 Mg Gl + 12 HO entspricht. Eine milchweisse Varietät wurde später von Siewert[1]) untersucht. *K.*

Carnat syn. Steinmark.

Carnaubawachs kommt von *Corypha cerifera* Mart., einer in Brasilien vorkommenden Palme, deren Blätter damit überzogen sind. Man lässt dieselben trocknen und schmilzt das in Schuppen sich ablösende Wachs zusammen. Es bildet harte zerbrechliche, selbst gröblich zu pulvernde Stücke von gelblich-weisser ins Grüne ziehender Farbe und hat den Geruch nach Steinklee. Es ist geschmacklos, zerbricht zwischen den Zähnen ohne zu erweichen und schmilzt bei 97° C., nach Lewy bei 83,5°. Nach Brande[2]) ist es in kaltem Alkohol unlöslich, heisser Alkohol löst etwas davon auf, der grösste Theil scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Die Lösung ist grünlich. Gegen Aether verhält es sich ebenso. Mit fetten Oelen ist es in jedem Verhältniss mischbar. Mit Aetzkali bildet es eine blass rosenrothe Masse, ohne sich gehörig zu verseifen. Salpetersäure verwandelt das Wachs in eine gelbe brüchige Masse, concentrirte Schwefelsäure ist, nach Marquart, ohne Wirkung. Von Chlor wird es gebleicht. Uebrigens verhält es sich wie Bienenwachs. Lewy[3]) fand es zusammengesetzt aus 80,3 Kohlenstoff auf 13,0 Wasserstoff. *Wp.*

Carneol, Carniol. Ein durch Eisenoxyd oder nach Gaultier de Claubry durch organische Substanz roth gefärbter Chalcedon, der sich in Geschieben (besonders schön in Sibirien, Arabien u. a. O.) oder als Ausfüllung in Blasenräumen von Mandelsteinen (Oberstein) findet; zuweilen in Pseudomorphosen nach Kalkspath (Chemnitz) vorkommt (s. Chalcedon). *Fe.*

Carolathin. Dieses dem Allophan verwandte Mineral von Zabrze in Oberschlesien, zuerst für dem Mellit verwandt gehalten[4]), wurde von F. L. Sonnenschein[5]) analysirt und enthält wesentlich Thonerde, Kieselsäure und Wasser in nicht genau bestimmtem Verhältnisse. Das Mineral kommt in einzelnen Trümmern oder als Ueberzug von Kluftflächen der Schwarzkohle vor, theils derb mit muschligem Bruche, theils kuglig, oder erdig, ist honig- bis weingelb, an den Kanten durchscheinend, wenig wachsartig glänzend, sehr spröde; Härte = 2,75; specif. Gewicht = 1,515. Im Glaskolben erhitzt giebt es viel Wasser, eine schwarze glänzende zerreibliche Masse hinterlassend, die nicht zusammensintert. Vor dem Löthrohre verglimmt es (wegen einer beigemengten Kohlenstoff haltigen Substanz) ohne Flamme, und der Rückstand zeigt die Reactionen der Thonerde und Kieselsäure. *K.*

---

[1]) Jahresber. von Kopp u. Will, 1858, S. 739. — [2]) Philosoph. Transact. Lond. 1811, S. 261. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 438 ff. — [4]) Deutsche geolog. Gesellsch. Bd. IV, S. 714. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 268.

Carotin. Der Farbstoff der gelben Rübe (von *Daucus carota*), von Wackenroder[1]) (1831) zuerst dargestellt, später von Zeise[2]) näher untersucht; er ist, nach ihm, im reinen Zustande ein dem Camphen isomerer Kohlenstoff, C_5H_4 oder vielmehr $C_{5n}H_{4n}$. Das Carotin ist in dem frisch ausgepressten Möhrensaft enthalten; zu seiner Darstellung wird der durch Pressen erhaltene Saft aufgekocht, worauf man die gewonnene Masse mit Aether behandelt, die beim Abdampfen ein Gemenge von Fett mit Carotin zurücklässt; Ammoniak zieht aus dem Gemenge das meiste Fett aus und hinterlässt unreines Carotin, das mit Aether gelöst wird. Wird die Lösung nach Zusatz von absolutem Alkohol langsam verdunstet, so scheidet sich Carotin in Krystallen aus, die aber noch von anhängendem Fett verunreinigt sind und durch Behandeln mit Ammoniak und Abpressen zwischen Papier davon gereinigt werden.

Dieses Carotin enthält, nach Zeise, noch Fett; er stellt es auf folgende Art rein dar: der aus der dunkler gefärbteu Möhrenvarietät ausgepresste Saft wird mit der 4 bis 5fachen Menge Wasser versetzt, dann fügt man Schwefelsäure, welche mit 10 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag wird ausgewaschen und noch 1 bis 1½ Stunden mit Kalilauge gekocht, welche das Fett und etwas Eiweiss aufnimmt, ohne das Carotin anzugreifen. Man filtrirt das Ungelöste alsdann ab, rührt es nach dem Auswaschen mit Wasser an, erhitzt, und wiederholt die Fällung mit verdünnter Schwefelsäure, worauf gut mit Wasser ausgewaschen wird. Hierauf wird es erst mit schwächerem dann mit stärkerem Alkohol behandelt, und nach dem Eindampfen im Wasserbade in Schwefelkohlenstoff gelöst, welcher fremdartige Stoffe zurücklässt. Von der blutrothen Lösung werden ungefähr ¾ des Lösungsmittels abdestillirt, worauf man den Rückstand mit absolutem Alkohol vermischt und in einer Schale stehen lässt, wonach das Carotin durch freiwilliges Verdunsten auskrystallisirt. Die Krystalle werden dann noch mit absolutem Alkohol ausgewaschen bis dieser sich färbt und dann getrocknet. Das Carotin bildet, nach Wackenroder, rubinrothe Schuppen, aus mikroskopischen vierseitigen Tafeln bestehend; nach Zeise ist es stark glänzend, dunkelroth, dem Zinnober oder frisch im Wasserstoff reducirten Kupfer ähnlich, es ist geschmacklos, hat aber einen schwachen angenehmen Geruch; es ist schwerer als Wasser, aber unlöslich darin, es ist in Alkohol in Aether Holzgeist und Aceton schwer löslich, leichter bei Gegenwart von ätherischen Oelen, welche es leicht lösen. Wässerige Alkalien und Essigsäure lösen es nicht. Das Carotin schmilzt bei 168° C. und bildet bei dem Erkalten eine dunkelrothe harzartige amorphe Masse die sich in Alkohol und Aether leichter löst als vorher, aber beim Verdampfen jetzt nicht mehr krystallisirt. Bei 287° C. verkohlt es, indem sich eine kleine Menge eines öligen Körpers und etwas Gas entwickelt. An freier Luft erhitzt, verbrennt das Carotin; rein verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur auch am Sonnenlicht nicht; gemengt mit Fett verliert es seine Farbe, indem dieses ranzig wird, weshalb zur Darstellung von Carotin nur frischer Rübensaft verwandt werden kann. Chlor verwandelt es in einen weissen chlorhaltenden Körper, der sich nicht in Wasser löst,

---

[1]) Geiger's Magaz. Bd. XXXIII, S. 144. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 297.

Carotin. Nach Beendigung des Druckes der vorliegenden Lieferung ist eine Arbeit über Carotin von Husemann[1]) erschienen, die unsere Kenntnisse davon so wesentlich berichtigt und ergänzt, dass es zweckmässig erscheint, hier die wichtigsten Resultate mitzutheilen. Das Carotin ist $C_{36}H_{24}O_2$. Es findet sich in den Möhren neben einem farblosen Körper, dem Hydrocarotin ($C_{30}H_{30}O_2$). Bei der einfachen Beziehung in der Zusammensetzung zwischen beiden hält Husemann es für nicht unwahrscheinlich, dass die zuerst farblosen Möhren Hydrocarotin enthalten, welches allmälig durch Oxydation in rothes Carotin übergeht, wofür die Umwandlung der Farbe der Möhren selbst spricht. Bei der Behandlung von Tribromhydrocarotin ($C_{30}H_{27}Br_3O_2$) mit Kalihydrat bildet sich ein rother Körper, der Aehnlichkeit mit Carotin hat, doch ist die Identität beider noch nicht festgestellt.

Zur Darstellung von Carotin wird der ausgepresste Saft der fein zerriebenen Rüben mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Gallustinctur gefällt; das halb getrocknete Coagulum wird wiederholt mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen 80procentigem Weingeist ausgekocht, welcher Hydrocarotin, auszieht. Der Rückstand wird bei gelinder Wärme getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und das Filtrat mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol versetzt; beim ruhigen Stehen scheidet sich das Carotin in quadratischen Krystallen aus, die in der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte prachtvoll goldgrünglänzend erscheinen; war die Schwefelkohlenstofflösung mit viel Alkohol gemischt oder die Lösung zu concentrirt, so sind die Krystalle mikroskopisch und rubinroth. Die Krystalle werden auf dem Wasserbadtrichter mit siedendem 80procentigem, zuletzt mit absolutem Alkohol abgewaschen, bis dieser nur noch schwach gelb abtropft, und beim Verdampfen auf dem Uhrglase kleine octaëdrische Krystalle hinterlässt. Das zurückbleibende reine Carotin ist in lufttrockenem Zustande rothbraun sammtglänzend, nach dem Trocknen bei 100° C. wird es lebhafter roth; es riecht, besonders in der Wärme, wie florentinische Veilchenwurzel; sein specif. Gewicht ist wenig grösser als 1,0; es löst sich schwer in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und ätherischen Oelen; in den fetten Oelen löst es sich langsam mit rother Farbe; es wird bei 126° C. weich, und schmilzt bei 168° C. zu einer dicken dunkelrothen Flüssigkeit. Das Carotin bildet bei 0° ein weisses krystallinisches Hydrat, dieses scheidet sich aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten desselben bei der dadurch erzeugten niedrigeren Temperatur als eine aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Efflorescenz aus, welche bei gewöhnlicher Temperatur, daher beim Berühren oder Anhauchen, indem sie blutroth und vorübergehend flüssig wird, sich sogleich wieder in rothes Carotin verwandelt unter Abscheidung des Wassers. Aus einer verdünnten Lösung von Carotin in Schwefelkohlenstoff scheint sich auf Zusatz von so viel absolutem Alkohol, dass die anfangs entstandene Trübung wenigstens beim Erwärmen verschwindet, zuweilen noch ein anderes etwas beständigeres in dünnen irisirenden sechsseitigen rhombischen Blättchen krystallisirendes Hydrat abzuscheiden.

Das Carotin ist ein sehr leicht veränderlicher Körper; beim Ver-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 200.

dunsten der Lösung scheidet sich oft ein Theil als hellgelbes amorphes Carotin ab, das in Schwefelkohlenstoff schwer löslich ist, dasselbe bildet sich auch, wenn das weisse bei niedriger Temperatur entstandene Hydrat längere Zeit unberührt der Luft ausgesetzt blieb. Es wird bei 125° C. weich, und schmilzt bei 168° C. Am Tageslicht, schneller am Sonnenlicht, werden die rothen Krystalle des Carotin von aussen nach innen allmälig farblos; der neue Körper ist geruchlos, leicht löslich in Alkohol oder Aether, aber schwer löslich in Schwefelkohlenstoff oder Benzol, und scheidet sich aus diesen Lösungen wieder amorph aus. Beim anhaltenden Erhitzen auf 150° C. wird das Carotin braunroth, verliert etwa 10 Proc. am Gewicht, wird geruchlos, gegen Lösungsmittel verhält es sich genau wie das am Lichte veränderte Carotin, und scheidet sich wie dieses aus seinen Lösungen dann amorph ab. Ob beim Erhitzen das Carotin nicht eine Zersetzung erlitt, und daher eine andere Zusammensetzung hat, als das reine, ist nicht festgestellt.

Bis 250° C. erhitzt, wird das Carotin dünnflüssig und ist dann nach dem Erkalten eine weiche gelbrothe Masse; bei höherer Temperatur wird es verkohlt, unter Entwickelung brenzlich riechender Dämpfe.

Rauchende Salpetersäure löst das Carotin schon in der Kälte mit gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein citrongelber Nitrokörper ab, der in absolutem Alkohol oder Aether schwierig, in Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Carotin sogleich mit schön purpurblauer Farbe, und löst es in der Kälte langsam bei gelindem Erwärmen etwas schneller; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe, und es scheidet sich unverändertes Carotin in dunkelgrünen Flocken ab. Das gefällte Carotin wird aber am Lichte sehr leicht verändert, leichter als krystallisirtes; es wird dann, wie das am Lichte veränderte krystallisirte Carotin durch Schwefelsäurehydrat nicht mehr blau, sondern braun gefärbt.

Trockene schweflige Säure färbt das Carotin dunkel indigblau, dieser blaue Körper ist reines unverändertes Carotin, und lässt sich aus Benzol wieder in rothen Würfeln krystallisirt erhalten. Der blaue Körper wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht verändert; beim Kochen mit Kalilauge aber in rothes Carotin verwandelt.

Trockenes Chlorgas verwandelt das Carotin in $C_{36}H_{20}Cl_4O_2$, einen weissen in Aether und Schwefelkohlenstoff löslichen Körper, der bei 100° C. dunkelroth und weich wird, bei 120° C. schmilzt.

Dem Quadrichlorcarotin war ein chlorärmeres Substitutionsproduct beigemengt, welches beim Verdunsten der Lösung in Schwefelkohlenstoff als ein orangefarbenes Pulver zurückblieb, das bei 115° C. weich, und bei 150° C. dickflüssig wird.

Auch Brom und Jod zersetzen das Carotin, Substitutionsproducte bildend, die leichter schmelzbar sind als reines Carotin.

Verdünnte Säuren und Salzsäuregas bewirken keine Zersetzung des Carotins, auch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, sowie die Alkalien, in Wasser oder Weingeist gelöst, zeigten keine Einwirkung. Die Lösungen des Carotins werden durch Metallsalze nicht gefällt; Eisenchlorid färbt die alkoholische Carotinlösung grünlich.

Verbindungen des Carotins zur Bestimmung des Aequivalentengewichts haben nicht dargestellt werden können. *Fe.*

in Alkohol und Aether, besonders aber in Schwefelkohlenstoff löslich ist, welche Lösungen beim Verdampfen einen harzartigen zerreiblichen Rückstand hinterlassen. *Fe.*

Carpholit, Karpholit. Nach den Analysen von Steinmann[1]), Stromeyer[2]) und C. v. Hauer[3]) konnte man die Formel $3HO . R_2O_3 + R_2O_3 . 2SiO_3$ aufstellen, in welcher R_2O_3 Thonerde und Manganoxyd mit etwas Eisenoxyd ausdrückt, neuerdings jedoch hat F. v. Kobell[4]) durch besondere Prüfung des Verhaltens gegen Phosphorsäure gefunden, dass das Mangan darin nur als Manganoxydul enthalten ist, wonach die Formel $3(MnO . Al_2O_3) + 2(3HO . 2SiO_3)$ ist. Ein bei Schlackenwalde in Böhmen vorkommendes Mineral, welches orthorhombisch krystallisirend nadel- bis haarförmige Krystalle bildet und durch Verwachsung derselben zu büschel- und sternförmigen Gruppen und derben krystallinisch faserigen bis stengligen Partien plattenförmige Massen bis dünne Ueberzüge darstellt, ist stroh- bis wachsgelb, durchscheinend bis an den Kanten, perlmutter- bis seidenartig, auf Flächen einzelner Krystalle auch glasartig glänzend. Die Härte ist = 5,0 bis 5,5, das specif. Gewicht = 2,9 bis 3,0. Vor dem Löthrohre schwillt es an und schmilzt zu bräunlichem Glase, zeigt mit Flussmitteln Eisen- und Manganreaction und Kieselsäuregehalt, und ist in Säuren fast unlöslich. *K.*

Carpobalsamum heisst im Handel das durch Destillation mit Wasser aus dem Piment oder Nelkenpfeffer, den Früchten von *Myrtus Pimenta* L. erhaltene ätherische Oel. Es ist, nach Bonastre[5]), in den Samen wie in den Schalen derselben enthalten, erstere geben, nach ihm, 0,4 bis 0,5, letztere gegen 1,0 Proc. Oel. Es ist gelblich, schwerer als Wasser, von nelkenartigem Geruch.

Carragheenmoos s. Caragheenmoos.

Carrollit $Cu_2S . CoS_2 + 2(CoS . CoS_2)$ von Finksburg in der Grafschaft Carroll in Maryland, in Nord-Amerika, von W. L. Faber[6]) zuerst analysirt und beschrieben, später von J. L. Smith und G. J. Brush[7]), und ein gleiches Mineral von der Patapsko-Grube in Maryland von F. A. Genth[8]) analysirt, haben ergeben, dass der Carrollit ein tesseral krystallisirendes Mineral ist, welches, seltener krystallisirt und krystallinisch vorkommend, Spuren von Spaltbarkeit zeigt, der Bruch ist muschlig ins Unebene. Zinnweiss bis stahlgrau, undurchsichtig, metallisch glänzend; Härte = 5,5; specif. Gewicht = 4,58 bis 4,85. Vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer weissen brüchigen magnetischen Kugel schmelzbar, in Salpetersäure löslich, keinen Schwefel abscheidend. Die abweichende Analyse Faber's ausser Acht lassend, kann man aus den Analysen die obige Formel aufstellen. *K.*

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXV, S. 413. — [2]) Dessen Untersuchungen. S. 125. — [3]) Kenngott's Uebers. d. Result. mineral. Forsch. 1854, S. 84. — [4]) Münchener gelehrte Anzeigen. Bd. XLVIII, S. 383. — [5]) Journ. de pharm. (1825) T. XI, p. 180; Buchner's Repert. Bd. XXII, S. 81. — [6]) Sillim. Amer. Journ. T. XIII, p. 418. — [7]) Sillim. Amer. Journ. T. XVI, p. 366. — [8]) Sillim. Amer. Journ. T. XXIII, p. 418.

Carthäuserpulver, *Pulvis carthusianorum*, veralteter Name für den Kermes s. 2. Aufl. Bd. II, 1. S. 120.

Carthameïn s. unter **Carthamin**.

Carthamin, Carthaminroth. Der rothe Farbstoff des Safflors, der Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*. Dieser Farbstoff ist unrein von Dufour, von Döbereiner und von John dargestellt und untersucht. Am genauesten ist das Carthamin von Schlieper[1]) untersucht, er hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_{14}$. Preisser hatte angegeben, dass er aus dem rothen Farbstoff des Safflors durch Reduction einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, $C_{26}H_9O_5$, erhalten habe (er nennt ihn Carthamin), der unter Einfluss von Alkalien Sauerstoff aus der Luft aufnehme und in das rothe Carthameïn übergehe. Diese Angaben haben sich wie die übrigen von Preisser als unwahr erwiesen.

Zur Darstellung von Carthamin wäscht man den Safflor zur Entfernung des gelben Farbstoffs mit reinem Wasser aus, oder mit Wasser dem etwas Essig zugesetzt ist, um das Lösen des rothen Farbstoffs zu verhindern, was besonders nöthig ist bei Anwendung von kalkhaltendem Wasser. Der Rückstand wird sodann mit Wasser, dem 15 Proc. krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt ist, einige Stunden stehen gelassen, wonach die Flüssigkeit abgepresst und mit Essigsäure fast neutralisirt wird; in die schwach saure Flüssigkeit bringt man nun Baumwolle, worauf derselben von Zeit zu Zeit wenig Essigsäure zugesetzt wird, bis sie neutralisirt ist. Nach 24 Stunden wird die Baumwolle aus der jetzt gelben Flüssigkeit genommen, und nun mit Wasser, dem $^1/_{20}$ krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt ist, ausgezogen; die alkalische Lösung sodann mit Citronsäure übersättigt, wobei sich Carthamin in schön carmoisinrothen Flocken abscheidet. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantiren gewaschen, dann filtrirt und auf dem Filter so weit wie möglich ausgewaschen; so lange die Flüssigkeit noch Salze enthält, filtrirt sie gut und klar; wenn aber dies nicht mehr der Fall ist, so geht das Carthamin mit durch das Filter. Es wird dann auf dem Filter getrocknet und mit starkem Alkohol aufgelöst; die Lösung wird zuerst im Wasserbade abdestillirt und zuletzt im Vacuum abgedampft. Aus der schwarzrothen Flüssigkeit scheiden sich grünschillernde Krusten von Carthamin aus, die zu Boden sinken, während in der Flüssigkeit ein gelbes Zersetzungsproduct des Carthamins enthalten ist. Die grösstentheils eingedampfte Masse wird dann mit 3 bis 4 Thln. Wasser übergossen, und auf einem Filter so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit anfängt roth abzufliessen.

Weniger rein wird das Carthamin durch Fällen des alkalischen Auszugs von Safflor mit Citronensäure erhalten. Beim Fällen mit Weinsäure oder Essigsäure soll der Niederschlag weniger schön sein.

Das reine Carthamin ist ein compactes körniges Pulver; es scheint oft krystallinisch, zeigt sich jedoch unter dem Mikroskop immer amorph; beim Reiben nimmt das Pulver Metallglanz an; sehr fein vertheilt ist es roth. Carthamin röthet feuchtes Lackmuspapier, vielleicht durch einen Gehalt an Essigsäure; es ist in Wasser schwer löslich. Die Lösung ist schwach roth; in Weingeist löst es sich leicht mit purpurrother Farbe;

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 362.

ein Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase verdunstet giebt beim Troknen einen grünlich-metallisch schimmernden Ueberzug von der Farbe des Murexids. In Aether ist es unlöslich.

Carthamin ist keine eigentliche Säure, es bildet mit den Basen keine bestimmte Verbindungen, es löst sich zwar in kaustischen und kohlensauren Alkalien, auch in Barytwasser, mit gelbrother Farbe, ohne aber selbst bei Zusatz grosser Mengen Farbstoff sie zu neutralisiren. Nach Döbereiner sollen die farblosen oder gelbgefärbten Lösungen theilweise krystallisiren; die Verbindung mit Natron schiesst, nach ihm, in feinen farblosen seideglänzenden Nadeln an, die in Berührung mit Säuren augenblicklich roth werden; aus der alkalischen Lösung wird es durch alsbaldigen Zusatz von Essigsäure in Flocken wieder gefällt, war es längere Zeit mit dem Alkali und Luft in Berührung so zersetzt es sich. Die ammoniakalische Lösung wird nicht durch Chlorbarium oder Chlorcalcium gefällt; mit Quecksilbersublimat giebt sie einen rothen in Säuren löslichen Niederschlag; durch Eisenchlorid wird sie rothbraun gefällt, durch Zinnchlorür gelbbraun, dieser Niederschlag ist in Säure löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizuckerlösung gelbe Niederschläge, die sehr wechselnde Mengen Bleioxyd (von 25 bis 68 Proc. wurden gefunden) enthalten, verbunden mit unverändertem Carthamin.

Schwefelammonium löst das Carthamin ohne Veränderung, Schwefelsäure mit rother Farbe; bei Zusatz von Wasser scheidet es sich aber aus letzterer Lösung nicht wieder ab.

Die Lösung des Carthamins ist sehr leicht veränderlich. Eine alkoholische Lösung von Carthamin erleidet beim Kochen und Abdampfen eine theilweise Veränderung; es bildet sich ein gelber in Wasser leicht löslicher Farbstoff, der deshalb durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Abdampfen von allem Carthamin getrennt wird. Dieser Farbstoff bildet eine gummiartige dunkelbraune hygroskopische Masse von der Zusammensetzung $C_{28}H_{14}O_{18}$; er ist also aus dem Carthamin entstanden durch Aufnahme von 6 Aeq. Sauerstoff, während sich 2 Aeq. HO ausgeschieden hat. Dieser Körper verbindet sich ohne Veränderung mit Bleioxyd; solche Verbindungen werden erhalten, wenn die angesäuerte Lösung der Substanz mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und dann durch Zusatz von Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag zeigt einen wechselnden Gehalt an Bleioxyd, so dass die Bestimmung des Atomgewichts hiernach nicht möglich ist.

In alkalischer Lösung verändert das Carthamin sich an der Luft sowohl bei Lichtzutritt, als bei Lichtabschluss, indem die Lösung durch Oxydation nach und nach hellgelb wird.

Wird eine Lösung von Carthamin mit Kali versetzt der Luft ausgesetzt, so färbt sich dieselbe bald gelb; bei Zusatz von Essigsäure bildet sich dann ein flockiger kaffeebrauner Absatz, der in Alkalien sich leicht löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Dieser Körper enthält $C_{28}H_{17}O_{16}$; dies wäre $C_{28}H_{16}O_{14} + O + HO$; es hat also das Carthamin 1 Aeq. O und 1 Aeq. HO aufgenommen. Wird die gelbe saure Flüssigkeit, aus der die braunen Flocken abgeschieden sind, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so entsteht ein brauner Niederschlag in sehr geringer Menge; das Filtrat hiervon giebt mit Ammoniak ein gelbes Bleisalz, welches Bleioxyd enthält, in Verbindung mit einem organischen Körper $C_{28}H_{14}O_{20}$,

welcher also entstanden sein muss aus Carthamin ($C_{28} H_{16} O_{14}$) durch Aufnahme von 8 At. Sauerstoff, und unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser.

Erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von Carthamin mit Zinnchlorür oder mit saurem chromsauren Kali, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag unter Zersetzung des Carthamins. Die ammoniakalische Lösung giebt bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak einen fast schwarzen Niederschlag, während die Lösung dunkelgrün geworden ist; der Niederschlag ist unlöslich in Salzsäure und scheint eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem gelben Farbstoff zu enthalten. Wird eine alkalische Lösung des Carthamins mit Salpetersäure oder schwefliger Säure gefällt, so scheiden sich Flocken ab, die sich beim Erhitzen mit gelber Farbe lösen.

Der Safflor enthält etwa $^1/_2$ Proc. Carthamin (s. Bd. VII, S. 50); es dient zum Färben zwischen Rosa und Kirschroth, namentlich auf Seide; die sehr schöne Farbe bleicht aber bald an der Sonne. Es dient namentlich zum Färben künstlicher Blumen. Mit Talkpulver gemischt (*Fard de la Chine*) wird es als Schminke benutzt; es kommt theils im flüssigen Zustande vor (*rouge à la goutte*), oder als Pulver (*rouge végetal*), oder in schuppigen Massen (*rouge en écailles*); zuweilen aufgestrichen auf Kartenblätter (*rouge en feuille*) oder auf Tellern oder Tassen (Tassenroth oder Tellerroth, *rouge en tasses*, *en assiettes*) wo es dann grünlichen metallischen Goldschimmer zeigt. *Fe.*

Carthamingelb s. unter Carthamus.

Carthaminroth, syn. Carthamin.

Carthaminsäure nannte Döbereiner das Carthamin, weil es, nach ihm, Lackmus röthet und mit Natron eine krystallinische Verbindung giebt (s. S. 811).

Carthamus tinctorius. Die Blumenblätter dieser Pflanze geben den Safflor (s. Bd. VII, S. 49); sie enthalten einen gelben und einen rothen Farbstoff; der letztere, das Carthamin (s. d. Art.), findet allein Anwendung in der Färberei. Der gelbe Farbstoff wird den Blumen durch kaltes Wasser entzogen; seine Zusammensetzung soll $C_{16} H_{10} O_{10}$ sein; er ist in Wasser löslich, diese Lösung ist schwach sauer, zersetzt sich bald an der Luft unter Abscheidung eines braunen Bodensatzes. Mit Bleioxyd bildet er eine in Essigsäure lösliche Verbindung, die durch Ammoniak in dunkelgelben Flocken gefällt wird (Schlieper[1]).

Carum Carvi, Kümmel. Das Kraut dieser zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze enthält, nach Sprengel, im frischen Zustand 2,1 Proc. Asche, darin 37,3 Kali, 3,5 Natron, 32,6 Kalk, 6,4 Magnesia, 0,3 Eisenoxyd, 0,3 Manganoxyd, 0,5 Thonerde, 3,8 Kieselsäure, 5,2 Schwefelsäure, 5,0 Phosphorsäure; 5,1 Chlor. Der Same enthält das ätherische Kümmelöl, *Oleum carvi* (0,4 Proc. nach Trommsdorff) (s. Bd. IV, S. 686). *Fe.*

Carvacrol. Product der Zersetzung des sauren Bestandtheils von Kümmelöl. Von Schweizer entdeckt. Formel: $C_{40} H_{28} O_3$ nach

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 358.

Schweizer, $C_{30}H_{20}O_2$ nach Völckel; nach Gerhardt ist das Carvacrol vielleicht nur eine isomere Modification des Carvols, und daher $C_{20}H_{14}O_2$. Das Carvacrol unterscheidet sich nach der Formel von Völckel von dem Carvol ($C_{30}H_{21}O_3$) durch HO, so dass also Wasser ausgeschieden wäre, welche Annahme weniger unwahrscheinlich ist, als dass wie nach den Formeln von Schweizer $C_{40}H_{28}O_4$ für Carvol und $C_{40}H_{28}O_3$ für Carvacrol nur Sauerstoff ausgetreten wäre. Das Carvacrol verhält sich dem Camphokreosot (s. unter Camphor S. 702) sehr ähnlich und ist vielleicht identisch damit. Es entsteht aus Carvol durch Einwirkung von Kalihydrat, von glasiger Phosphorsäure oder von Jod, nach Völckel auch durch Einwirkung von Jod auf Camphor (Camphokreosot).

Zur Darstellung von Carvacrol wird Kümmelöl mit gepulverter glasiger Phosphorsäure wiederholt destillirt, wobei das Carven entweicht, während das hierbei sich bildende schwerflüchtige Carvacrol bei der Phosphorsäure zurückbleibt. Durch Destillation aus einer Retorte, wobei der mittlere Theil des Destillats für sich aufgefangen wird, erhält man das Carvacrol rein. Es kann auch durch Erhitzen des Kümmelöls mit Kalihydrat und Destilliren der dabei abgeschiedenen Masse für sich dargestellt werden, der nicht flüchtige Rückstand wird dann mit Wasser behandelt, die so erhaltene Lösung mit Säure zersetzt, und das sich ausscheidende Gemenge von Carvacrol und Harz für sich destillirt (Schweizer).

Das Carvacrol ist farblos dickflüssig wie Baumöl, schwerer als Wasser, es hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und einen beissenden lange anhaltenden Geschmack (daher sein Name von *Carvum*, *oleum* und *acre*). Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in Kalilauge, es giebt beim Erhitzen Dämpfe, die höchst reizend auf die Respirationsorgane wirken, es siedet bei 232° C., durch Salpetersäure wird es zersetzt; Kalihydrat damit erhitzt, giebt zwei harzartige Körper. Das Carvacrol absorbirt Ammoniakgas, welches beim Erwärmen aber wieder vollständig entweicht. *Fe.*

Carven, Kohlenwasserstoff des deutschen Kümmelöls (*Oleum carvi*, aus dem Samen von *Carum Carvi*) zu den Camphenen gehörend. Formel nach Schweizer $C_{20}H_{16}$, nach Völckel's Annahme $C_{30}H_{24}$. Das Carven lässt sich aus dem Kümmelöl sowohl durch wiederholte fractionirte Destillation bei 175° bis 180° C. abscheiden (Varrentrapp), wie durch Behandlung des Oels mit glasigem Phosphorsäurehydrat oder mit Kalihydrat (Schweizer[1]). Man kocht das Kümmelöl mit Phosphorsäurehydrat unter stetem Zurückgiessen des Destillats, so lange es noch nach Kümmel riecht, und rectificirt es dann über Kalihydrat, so lange dieses sich noch färbt. Oder man kocht das Oel mit Kalihydrat, so lange sich der Geruch des Kümmelöls noch zeigt, und rectificirt dann über Kalihydrat, bis dieses dadurch sich nicht mehr färbt. Völckel[2]) mischt das Kümmelöl mit $1/2$ Vol. alkoholischer Kalilösung, erwärmt, scheidet das Oel durch Zusatz von Wasser ab und destillirt, wo zuerst Carven übergeht.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 267. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 308; Bd. LXXXV, S. 246.

Das Carven ist farblos, leichtflüssig, riecht dem Kümmelöl ähnlich, aber angenehmer und feiner, sein specif. Gewicht ist 0,861 bei 15° C.; es destillirt bei 175° bis 178° C.; nach Schweizer siedet es bei 173° C.; das specif. Gewicht des Dampfes = 5,17 (bei der Formel $C_{20}H_{16}$ berechnet sich das specif. Gewicht = 4,7 bei einer Condensation zu 4 Vol.). Das Oel ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether brennt mit hellleuchtender Flamme; es verharzt allmälig an der Luft, es wird von Chlorgas unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt, indem sich eine gelbliche butterartige, nicht näher untersuchte nichtflüchtige Masse bildet, wahrscheinlich Chlorcarven ($C_{20}H_{12}Cl_4$), von süsslichem Geschmack und nicht unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser, schnell Feuchtigkeit anziehend und dadurch weiss werdend.

Schwefelsäure zersetzt das Carven unter Entwickelung von schwefliger Säure, auch durch Salpetersäure wird es zersetzt, indem sich ein rothgelber bitterschmeckender harzartiger Körper bildet.

Mit Chlorwasserstoffgas verbindet sich das Carven zu einem Camphor, $C_{20}H_{16} . 2HCl$, der geringen Geruch und Geschmack hat, aus Alkohol strahlig krystallisirt, bei 50° C. schmilzt, in Wasser und in siedendem Alkohol löslich ist, und daraus leicht krystallisirt. Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Salzsäure und Carven; bei der trockenen Destillation wird sie zum Theil zersetzt. *Fe.*

Carvol. Der sauerstoffhaltende Theil des Kümmelöls. Formel: $C_{20}H_{14}O_2$ (Varrentrapp), oder $C_{30}H_{21}O_3$ (Vöckel[1]). Dieses Oel, isomer mit Thymol und Cuminalkohol wird bei der fractionirten Destillation des Kümmelöls (*Oleum carvi*) erhalten, wobei es zwischen 225° und 230° C. überdestillirt; nur bei Destillationen grösserer Mengen Oel wird es nach dieser Methode rein erhalten. Es lässt sich leichter rein abscheiden aus einer Verbindung mit Schwefelwasserstoff, welche sich bildet beim Behandeln des Kümmelöls mit Alkohol, der Schwefelammonium enthält; es entsteht eine gelbliche Krystallmasse, die beim Zersetzen mit weingeistiger Kalilauge das reine Oel abscheidet (s. unter Kümmelöl 1ste Aufl. Bd. IV, S. 686).

Das Carvol riecht ähnlich wie Kümmelöl, sein specif. Gewicht ist 0,953 bei 15° C., es siedet bei 225° bis 230° C. (über 250° C. Varrentrapp), lässt beim Verflüchtigen jedes Mal eine geringe Menge eines stark gefärbten dickflüssigen Rückstandes. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wirken energisch auf Carvol ein und verharzen es. Glasige Phosphorsäure verwandelt es in Carvacrol. Kalium zersetzt das Carvol unter Entwickelung von Wasserstoff, aus der dabei entstehenden harten Masse scheidet Wasser ein scharfes Oel, Carvacrol, ab; auf Zusatz von Säuren scheidet sich noch mehr Carvacrol neben einem Harz ab. Mit Kalihydrat erhitzt giebt das Carvol neben Carvacrol zwei Harze. Das eine Harz bleibt beim Auflösen der Masse in Wasser ungelöst zurück, es ist braun, schmilzt bei 90° C.; das andere scheidet sich aus der Kalilauge auf Zusatz von Säuren ab, es schmilzt bei 100° C. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Säuren und Destilliren wird das Carvacrol erhalten. Mit weingeistigem Schwefelammonium bildet das Carvol einen krystallinischen Körper $C_{20}H_{14}S_2 + HS$ (Varrentrapp). Leitet man Salzsäuregas über Carvol, so bildet sich eine

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 248.

ölige Flüssigkeit $C_{20}H_{14}O_2 . HCl$. Das Carvol absorbirt auch Blausäure, aber verliert sie beim Durchleiten von Luft vollständig (Varrentrapp).
Fe.

Caryophylli, Nelken, Gewürznelken, nennt man die unentwickelten Blüthenknospen von *Eugenia caryophyllata* Thunb., einem zu den Myrtaceen gehörigen, auf den Molukken heimischen Baume. Sie haben etwa die Gestalt eines Nagels, an welchem die unaufgeschlossene Blumenkrone mit dem vierzipfligen Kelche den Kopf bildet, sind braun, riechen und schmecken stark gewürzhaft. Nach Trommsdorff[1]) enthalten sie in 100 Thln.: Flüchtiges Oel 18,0, Gerbsäure und Gerbsäureabsatz 17,0, geschmackloses Harz 6,0, Gummi 13,0, Faser 28,0, Feuchtigkeit 18,0.

Später sind in den Nelken noch zwei besondere Stoffe entdeckt, nämlich das Caryophyllin und Eugenin (s. d. Art.). Ersteres krystallisirt auf der Oberfläche der Nelken, wenn sie unter Alkohol aufbewahrt werden, letzteres setzt sich aus dem bei Bereitung des Nelkenöls mit überdestillirenden Wasser ab.

Es hält schwer, das flüchtige Oel aus den Nelken durch Destillation völlig zu entfernen. Durch Pressen feingepulverter und erhitzter Nelken erhält man, nach Ostermeier[2]), ein Gemisch von Nelkenöl mit einem schmutziggrünen wachsartigen Körper. Letzterer hat viel Aehnlichkeit mit Bienenwachs, sinkt in Wasser unter und erweicht nicht so leicht zwischen den Fingern. Ostermeier schreibt es diesem Wachs zu, dass das flüchtige Oel sich so schwer aus den Nelken entbindet (s. d. Art. Nelkenöl Bd. V, S. 525). *Wp.*

Caryophyllin[3]). Ein Bestandtheil der Gewürznelken, Formel nach Dumas, Mylius, Ettling und Muspratt, $C_{20}H_{16}O_2$, der Körper ist also isomer mit Laurineencamphor. Nicht alle Gewürznelken enthalten Caryophyllin in gleicher Menge, die Nelken von den Molukken scheinen am meisten zu enthalten; nach Bonastre ist in den Cayennenelken dieser Körper gar nicht enthalten; Martius[4]) konnte aber beim Verarbeiten von grösseren Quantitäten dieser Nelken auch Caryophyllin daraus darstellen.

Zur Darstellung übergiesst man die Nelken mit kaltem Alkohol und lässt sie 14 Tage damit stehen, sie bedecken sich dann mit Krystallen, die durch Behandeln mit Natronlauge leicht von einer harzigen Substanz gereinigt und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden (Bonastre).

Oder man extrahirt die Nelken mit Aether und schüttelt die Lösung mit Wasser, wobei sich das Caryophyllin als weisse Substanz ausscheidet, die durch Behandeln mit Ammoniak vollkommen gereinigt wird. Wird die ätherische Lösung nur mit wenig Wasser versetzt, so scheidet das Caryophyllin sich sogleich in Krystallen ab. Martius

---

[1]) Trommsd. N. Journ. Bd. XXIII, 2. S. 23. — [2]) Repert. f. d. Pharm. Bd. II, S. 337. — [3]) Literatur: Lodibert, Journ. de pharm. T. XI, p. 101. — Bonastre, ibid. T. XI, p. 103; T. XIII, p. 519. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIII, p. 169. — Ettling, Organ. Chem. v. Liebig, S. 338. — Mylius, Journ. für prakt. Chem. Bd. XXII, S. 105. — Muspratt, Pharm. Journ. and Trans. T. XI, p. 343; Jahresber. von Liebig und Kopp 1850, S. 510.
[4]) Buchner's Repert. 1859, Bd. VIII, S. 408.

erhielt aus dem beim Destilliren von Nelkenöl in der Blase bleibenden Rückstand, den er siedend colirte, beim Erkalten unreines Caryophyllin, das durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren rein erhalten wurde.

Das Caryophyllin krystallisirt in zu Kugeln vereinigten feinen Nadeln, welche farblos geruch- und geschmacklos und rauh im Anfühlen sind; es schmilzt schwierig (nach Mylius über 330° C.) und wird zum Theil hierbei verändert (Dumas). Nach Bonastre ist es zum Theil in weissen Krystallen sublimirbar, nach Muspratt sublimirt es im Luftbade bei 285°C. Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Aether löslich, es löst sich in reinem Terpentinöl, weniger in Steinöl, auch in concentrirter Essigsäure ist es etwas löslich. Es verhält sich sehr indifferent; in Schwefelsäurehydrat löst es sich in der Kälte mit rother Farbe, beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Schwärzung ein; Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung fällt rothe Flocken, nach Mylius fällt aus der kalt bereiteten Lösung von Caryophyllin in Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser reines Caryophyllin nieder. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Caryophyllin in der Wärme in eine harzartige Substanz; es ist in wässerigen Alkalien in der Wärme etwas löslich. *Fe.*

Cascalho ein eisenschüssiger Sand und Thon, in dem sich in Brasilien Diamanten finden.

Cascarillin. So hat Duval [1]) den in der Cascarillrinde enthaltenen krystallisirbaren Bitterstoff genannt. Man stellt denselben auf folgende Art dar: Die gröblich gepulverte Rinde wird mit Wasser extrahirt, der Auszug mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und der Ueberschuss des Bleies aus der filtrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Man filtrirt dann wieder, dampft das Filtrat auf zwei Drittel ab und lässt es durch Kohle fliessen, worauf das Abdampfen bis zum Erscheinen einer Salzhaut fortgesetzt wird. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem Weingeist gewaschen, dann in kochendem Alkohol gelöst, mit Kohle behandelt und durch Umkrystallisiren und Pressen zwischen Papier gereinigt.

Das Cascarillin krystallisirt in Nadeln oder sechsseitigen Tafeln. Es ist geruchlos und schmeckt bitter. Es schmilzt leichter als Salicin zu einem gelben Harze und entwickelt bei stärkerem Erhitzen sauer riechende Dämpfe. Im Wasser ist es schwer löslich, leichter in Weingeist und Aether. Von Schwefelsäure wird es mit purpurrother Färbung aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung mit grüner Farbe wieder abgeschieden. Ammoniak färbt den Niederschlag ochergelb, ohne ihn aufzulösen. Concentrirte Salpetersäure löst das Cascarillin mit gelber, Salzsäure mit violetter Färbung. Mit Kalihydrat entwickelt es kein Ammoniak und ist demnach stickstofffrei. *Wp.*

Cascarillöl [2]), *Oleum cascarillae*, das ätherische Oel der Cascarillrinde. Wird daraus durch Destillation mit Wasser dargestellt, am

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. VIII, p. 91.

[2]) Trommsdorff, N. Tr. Journ. Bd. XXVI, 2, S. 136; Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 306.

vortheilhaftesten als Nebenproduct bei der Darstellung des Extracts. 1000 Thle. Rinde geben 4 bis 8 Thle. Oel (Zeller). Das Oel ist gelb bis dunkelgelb, zuweilen blau oder grünlich. Es hat den gewürzhaften eigenthümlichen Geruch der Rinde und schmeckt brennend und bitterlich; es hat ein specif. Gewicht von 0,91 bis 0,93. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in 1 bis 2 Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht, bei Zusatz von 3 und mehr Gewichtstheilen Alkohol wird die Lösung opalisirend (Zeller); die Lösung röthet Lackmus. Das Oel wird durch Alkalien nicht verändert, durch stärkere Säuren aber zersetzt; Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes wohlriechendes Harz. Jod löst sich in dem Oel unter sehr schwacher Erwärmung auf. Schwefelsäure färbt das Oel gelb bis roth.

Das Cascarillöl ist ein Gemenge verschiedener Oele; es fängt bei 180° C. etwa an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend; bei der fractionirten Destillation geht zuerst ein farbloses dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Oel von 0,86 specif. Gewicht über, das bei 173° C. siedet; später kommen gelbliche dickflüssigere Oele; zuletzt kommt ein Oel, das dickflüssig wie fettes Oel ist; das flüchtigste Oel ist im reinsten Zustande wahrscheinlich sauerstofffrei (gefunden 84,7 Kohlenstoff, 10,4 Wasserstoff); das letzte Destillat enthält Sauerstoff (gefunden 80,9 Kohlenstoff, 10,2 Wasserstoff). *Fe.*

Cascarillrinde kommt von *Croton Elutheria* L. und *Cr. Cascarilla* L., ein Paar in Westindien einheimischen Sträuchern, die zu den Euphorbiaceen gehören. Die Rinde hat einen scharfen und bitteren Geschmack und, namentlich im gepulverten Zustande, aromatischen Geruch; auf glühende Kohlen gestreut, riecht sie moschusartig. Das kalt bereitete Infusum ist braungelb und wird durch Eisensalze dunkler, aber nicht grün; durch Alkalien und Brechweinstein wird es nicht verändert.

Trommsdorff[1]) fand in 100 Thln. Cascarillrinde: Aetherisches Oel 1,6, Harz 15,1, Extract, Gummi und Salze 18,7, Holzfaser 64,6.

Das Harz besteht aus einem Gemenge von zweien, von denen das eine indifferent, das andere saurer Natur ist. Man trennt beide, indem man ihre Lösung in Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, welche das saure Harz niederschlägt, während das andere aufgelöst bleibt, oder auch, indem man aus dem gemengten Harze das indifferente durch Aether auszieht, welcher das andere ungelöst lässt. Das indifferente Harz ist dunkelgelb, spröde, riecht aromatisch, schmeckt gewürzhaft und bitter, wird bei 58° C. weich, schmilzt bei 90° C. Es wird von Alkohol und Aether, in der Wärme auch von Terpentinöl und fetten Oelen aufgelöst; seine Lösungen reagiren nicht sauer und werden durch Metallsalze nicht niedergeschlagen. Von Alkalien und Säuren, concentrirte Essigsäure ausgenommen, wird es nicht aufgelöst. — Das saure Harz ist braun, ohne Geruch und Geschmack, erweicht bei 110° C., schmilzt bei 120° C. Seine Lösung in Alkohol reagirt sauer. Es wird von Alkalien leicht aufgelöst und durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es unlöslich.

Die extractartige Materie, die mit den Harzen durch Alkohol aus-

---

[1]) Trommsd. Journ. Bd. III, 2, S. 113.

gezogen und nach dem Abdestilliren des letzteren durch Wasser davon getrennt wird, ist honiggelb, von bitterem nicht aromatischem Geschmack.

Nach Duval [1]) enthält die Cascarillrinde Eiweiss, eigenthümlichen Gerbstoff, krystallisirbaren Bitterstoff (Cascarillin, s. d. Art.), rothen Farbstoff, der in Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist, fette Materie von unangenehmem Geruch, flüchtiges Oel, Harz, Stärke, Pectinsäure, Chlorkalium, ein Kalksalz und Holzfaser.

Die Cascarillrinde ist officinell; man bereitet davon ein Infusum oder Decoct, eine Tinctur, und ein Extract; sie wird auch als Pulver zu Räucherspecies benutzt. *Wp.*

Caseïn s. unter Blutbilder (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 143).

Caseïnsäure, Käsesäure, nannte Proust die im Käse enthaltene saure Substanz, welche die Ursache seines eigenthümlichen Geruchs und Geschmacks ist; nach Iljenko und Laskowsky ist das also ein Gemenge von flüchtigen Fettsäuren.

Cassava[2]), *Moussache*, *Cassave*, *Cassava-bread*, *pain de Cassava conaque*, nennt man das Stärkmehl aus der Maniockwurzel (*Janipha Manihot* Knth., *Jatropha Manihot* Lin.), welches in Indien und dem tropischen Amerika fabricirt wird. Die Wurzel enthält, nach Harris, im Mittel nahe 14 Proc. Stärke. Man unterscheidet nach Davson zwei Varietäten der Cassavapflanze, eine bittere und eine süsse. Die Wurzel der bitteren Varietät ist gross, knollig und reich an milchigem Saft und giftig. Dem äusseren Ansehen nach lässt sie sich kaum von der süssen unterscheiden, nur besitzt sie nicht das zähe faserig-holzige Gewebe der letzteren.

Die süsse Varietät ist nicht giftig, sie erreicht eine Höhe von vier Fuss, die Länge der Wurzel beträgt einen Fuss; die bittere Varietät aber wird an sechs Fuss hoch, die Blätter derselben sind dunkelgrün, und ihre Wurzeln brauchen längere Zeit zur Reife. In Britisch-Guiana wird die süsse Varietät als Nahrungsmittel benutzt, und zwar gesotten und geröstet. Die bittere Varietät wird von den Indianern in grosser Ausdehnung cultivirt, welche daraus Cassireepe und Cassava bereiten, beide für sie unentbehrliche Nahrungsmittel. Die Bereitungsweise der Cassava ist nach den Localitäten verschieden. Die Wurzel wird gewaschen und dann auf verschiedene Art zerrieben, sie wird hierauf in die Matapa gebracht, einen elastischen Korb von Rohrgeflecht, und nun in sehr roher Weise ausgepresst, wobei durch die Zwischenräume des Rohrgeflechts eine milchige Brühe ausläuft, das Cassavawasser. Dasselbe ist sehr giftig, und tödtet Thiere, indem sie dabei ausserordentlich aufschwellen, in wenig Stunden; nach Firmin verschied ein zum Tode verurtheilter Sclave auf den Genuss von 35 Tropfen dieser Flüssigkeit nach sechs Minuten. Nachdem sich aus der milchigen Flüssigkeit die Stärke abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit zum

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. Août 1845, p. 91; Repert. f. d. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 315.

[2]) Literatur: Th. W. Chr. Martius, Pharmakognosie des Pflanzenreichs 1832, S. 296. — Harris, Pharm. Centralblatt 1847, S. 368. — F. A. Davson, Pharm. Journal and Transact. 1860, Vol. II, N. 1, p. 13.

Sieden erhitzt, bis sie eine dunkelbraune Farbe und Syrupsconsistenz angenommen hat. Durch das Kochen wird das Gift (wounter, nach Davson, Blausäure) vollkommen zerstört, und die Flüssigkeit führt dann den Namen Cassireepe, sie wird von den Indianern und Colonisten wie auch in England vielfach als Gewürz benutzt.

Der Rückstand in der Matapa wird zu flachen Kuchen ausgebreitet auf Eisenplatten gebracht und über freiem Feuer getrocknet, wo sie zu einer nach dem Erkalten festen, wenn gut bereitet, vollkommen weissen zerreiblichen Masse zusammenbacken, welche zerbröckelt, und in Blechbüchsen verpackt wird. Nach Davson kann die Cassava aus beiden Varietäten der Pflanze bereitet werden, allein in der Regel wird dazu die bittere Varietät verwendet, während die süsse zur Bereitung der Tapioca dient. Doch wird unter dem Namen Tapioca auch eine Stärkesorte in den Handel gebracht, die man auf die Weise erhält, dass man die Cassava des Handels in heissem Wasser zergehen lässt, durch Leinwand seiht und unter fortwährendem Umrühren zur Trockne verdampft. Man erhält so die Tapioca als körnige Masse.

Die Cassava, so wie sie in Europa im Handel vorkommt (nach Davson wohl kaum jemals echt), ist beinahe reine Stärke mit einer geringen Menge von Cellulose und anderen Stoffen. Die aus dem durch die Matapa gepressten Safte sich absetzende feine Stärke wird unter dem Namen Cipipa als Puder oder Mehl zu feinem Backwerk benutzt.

Durch Einweichen von Cassava in Wasser und Versetzen des Gemisches mit Speichel, sollen die Indianer ein berauschendes Getränk, Piawarri, bereiten (Davson). *G.-B.*

Cassia caryophyllata, Nelkencassie, ist die Rinde von *Dicypellium caryophyllatum* Nees, einem in Brasilien vorkommenden, zu den Laurineen gehörenden Baume. Sie bildet zusammengerollte dünne braune spröde Baststücke, die angenehm nelkenartig riechen und gewürzhaft schmecken. Nach Trommsdorff [1]) enthalten 100 Thle. Rinde: Harz 19, Gerbstoff 8,0, Gummi und Kalkphosphat 10, Faser 59.

Das flüchtige Oel der Nelkencassie ist schwerer als Wasser, hellgelb, riecht nach Nelkenöl, schmeckt brennend, löst sich leicht in Alkohol und entzündet sich mit rauchender Salpetersäure. Es enthält Nelkensäure und geht deshalb mit Basen Verbindungen ein, die jedoch nicht neutral zu erhalten sind. Die Ammoniak-, Kali- und Natronverbindungen sind krystallisirbar, das Kalksalz ist es nicht. *Wp.*

Cassia cinnamomea, Zimmtcassia, englischer oder chinesischer Caneel, Cassienrinde, ist der Bast von *Cinnamomum aromaticum* Nees, einem in China wildwachsenden, in Java cultivirten, zu den Laurineen gehörenden Baume. Diese Zimmtrinde kommt in auf einandergerollten fusslangen Stücken vor, die aussen und innen matt braun sind. Der Geschmack ist brennend gewürzhaft, der Geruch stark aromatisch. Nach Bucholz [2]) enthalten 100 Thle. Zimmtcassia:

---

[1]) Trommsd. N. Journ. Bd. XXIII, 1, S. 7. — [2]) Taschenb. f. Scheidek. u. Apoth. 1814.

Weichharz 4,0; Extractivstoff 14,6; Holzfaser und Bassorin 64,3; ätherisches Oel u. s. w.

Mulder[1]) giebt Gerbsäure als Bestandtheil derselben an. Behandelt man die Rinde mit Wasser, so löst sich die Gerbsäure auf, nimmt aber zugleich eine grosse Menge Harz mit fort. Alkohol nimmt ausser dem flüchtigen Oele Gerbsäure, Harz und extractähnliche Substanz auf. Wird derselbe durch Destillation entfernt, so lässt sich die Gerbsäure aus dem Rückstande mit Wasser ausziehen, das Harz bleibt als rothbraune Masse zurück, aus welcher Aether nichts auflöst. *Wp.*

Cassia Fistula, Röhrencassia. Man versteht darunter die Frucht von *Bactyrilobium Fistula* W., einem in beiden Indien und im Innern von Afrika vorkommenden Baume, welcher zu den Leguminosen oder Cäsalpineen gehört. Sie bildet walzenförmige, bis $1^1/_2$ Fuss lange, $1^1/_2$ Zoll dicke, in Querfächer getheilte, nicht aufspringende Hülsen, und enthält in den Fächern ein säuerlich süsses Mark, die sogenannte *Pulpa cassiae.* Nach Vauquelin [2]) enthält die Röhrencassia in 100 Thln.: Zucker 14,8, Gummi 1,5, neben etwas Pectin, Kleber und anderen Stoffen; nach Caventou Cassiin (s. d. Art.)

Die in den Querfächern enthaltene Pulpa besteht, nach Henry, in 100 Thln. aus:

	Westindische Sorte.	Afrikanische Sorte.
Zucker	69,2	61,0
Gummi	2,6	6,7
Gerbstoff	3,9	13,2
Gelbem Farbstoff und Pflanzenleim	1,3	—
Wasser	23,2	19,0
	100,2	100,0

Wp.

Cassia-Oel, chinesisches oder gemeines Zimmtöl, Oel der Cassiablüthen, *Oleum cassiae*, ist ein flüchtiges Oel, welches aus der Zimmtcassia, d. h. aus dem Bast von *Cinnamomum aromaticum* Nees, gewonnen wird. Die sogenannten Zimmtblüthen, d. h. die unentwickelten Blüthen von *Cinnamomum Loureisii* Nees, geben ein gleiches Oel.

Das Cassiaöl stimmt, abgesehen von geringen Verschiedenheiten, im Geruch und Geschmack, in allen sonstigen Verhältnissen mit dem echten Zimmtöle überein, welches aus dem Bast des ceylonischen Zimmt gewonnen wird. Beide können daher chemisch im Wesentlichen als identisch angesehen werden. Es wurde zuerst von Blanchet und Sell [3]), dann von Dumas und Péligot [4]) untersucht. Letztere glaubten gefunden zu haben, dass es Cinnamylwasserstoff sei, der unter ähnlichen Umständen in Zimmtsäure übergehe, wie der Benzoylwasserstoff in Benzoësäure. Mulder [5]) hat dies jedoch widerlegt; die Formel des Cassiaöls entspricht nicht der Zusammensetzung des Cinnamylwasser-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 414; Bd. XV, S. 307; Bd. XVII, S. 303; Bd. XVIII, S. 385. — [2]) Journ. de chim. méd. T. II, p. 370.

[3]) Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 53. — [4]) Journ. de pharm. 1834, T. XX, p. 545; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 305; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 24; Bd. XIII, S. 76; Bd. XIV, S. 50. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 414; Bd. XV, S. 307; Bd. XVII. S. 303; Bd. XVIII, S. 385.

stoffs = $C_{18}H_8O_2$, sondern sie ist $C_{20}H_{11}O_2$. Jedoch lässt sich durch gewisse Reagentien Cinnamylwasserstoff daraus abscheiden, so dass man das Cassiaöl als eine Verbindung desselben mit anderen Substanzen anzusehen hat (s. unten).

Zur Darstellung des Oels weicht man chinesischen Zimmt oder Cassiablüthen in Salzwasser ein und destillirt, um das Uebergehen zu erleichtern, aus einem niedrigen Apparate. Der Zimmt giebt nach van Hees[1]) und Zeller[2]) durchschnittlich 1 Proc. ätherisches Oel, die Zimmtblüthe nach Zeller $1^1/_2$ Proc. Zeller bemerkt, dass der chinesische Zimmt sich zur Zeit weniger reichhaltig zeige als früher, und vermuthet, dass dies von einer veränderten Behandlungsweise der Zimmtbäume bei der Cultur herrühre. Das Cassienöl ist gelblich, färbt sich an der Luft aber bald dunkler bis ins Braune. Durch Rectification bei völligem Abschluss von Sauerstoff erhält man es farblos. Der Geruch ist angenehm gewürzhaft, ähnlich dem des ceylonischen Zimmt, nur weniger fein, der Geschmack süsslich brennend, aromatisch. Unter 0° C. wird es fest und schmilzt dann erst wieder bei 5° C. In Wasser ist es weniger löslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Specif. Gewicht = 1,03 bis 1,09. Es besitzt ein starkes Dispersionsvermögen. Siedepunkt bei 225° C. Nach Blanchet besteht es aus zwei Oelen, wovon das eine leichter, das andere schwerer ist als Wasser. Beide verbinden sich zum Theil mit Baryt zu einer in Wasser löslichen, mit Kalk zu einer fast unlöslichen Masse, der andere Theil verharzt.

Durch Einwirkung der Luft wird das Cassienöl gleichwie das Zimmtöl nach und nach vollständig verändert; es bilden sich Zimmtsäure, zwei Harze und ein Oel, welches dem äusseren Ansehen nach dem ursprünglichen Oele gleicht, aber weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthält als dieses. Wird das an der Luft ganz rothbraun gewordene Oel mit Salzwasser destillirt, so geht mit dem Wasser ein Oel über, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}H_8O_2$ ausgedrückt wird. Seine äusseren Eigenschaften sind denen von frisch destillirtem Cassienöle ganz gleich.

In der Retorte befindet sich ausser Kochsalz eine harzartige Materie. Durch kaltes Wasser wird das Kochsalz, durch Behandeln mit sehr viel heissem Wasser die Zimmtsäure entfernt, und es bleibt dann ein Harz zurück, das durch siedenden Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Pulver ab, welches Mulder Betaharz nennt; im Alkohol gelöst bleibt Alphaharz. Durch Abdampfen und mehrfaches Auflösen in Alkohol wird es gereinigt.

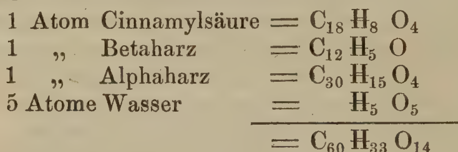
Alphaharz. Formel nach Mulder = $C_{30}H_{15}O_4$. Es ist sehr brüchig, fast ganz durchsichtig, unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aether, schmilzt bei 60° C. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei 25° C. mit rothbrauner Farbe gelöst und durch Wasser daraus unverändert gefällt. Salzsäure löst es nicht. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme. Kochende Kalilauge bewirkt seine Lösung nur sehr langsam; durch Essigsäure wird es daraus in gelben Flocken gefällt. Ammoniak löst es nicht; in Terpentin- und Olivenöl ist es löslich.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 382. — [2]) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. II, S. 209.

Betaharz, Formel $= C_{12} H_5 O$, aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten ausgeschieden, ist zimmtfarben, leichter als Wasser, schmilzt bei 145° C. ohne sich zu zersetzen zu einer rothbraunen Masse. Unlöslich ist es in Wasser, nur sehr wenig wird es von kaltem Alkohol, leicht aber von heissem und von Aether gelöst. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schwarz, Wasser schlägt es unverändert daraus nieder. In der Wärme wird es durch Salpetersäure entfärbt und zersetzt. Salzsäure greift es nicht an. Aetzkali löst kaum eine Spur, Ammoniak gar nichts. Die heisse alkoholische Lösung wird durch eine heisse alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt und beim Erkalten scheidet sich bleifreies Harz ab.

Hiernach ist es leicht, die Einwirkung der Luft auf das Cassienöl und die Bildung von Zimmtsäure einzusehen.



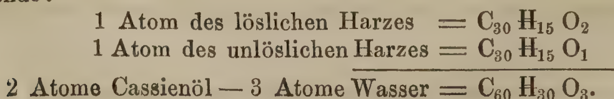
1 Atom Cinnamylsäure	$= C_{18} H_8 O_4$
1 „ Betaharz	$= C_{12} H_5 O$
1 „ Alphaharz	$= C_{30} H_{15} O_4$
5 Atome Wasser	$= H_5 O_5$
	$= C_{60} H_{33} O_{14}$

oder $=$ 3 Atome Cassienöl ($C_{20} H_{11} O_2$) $+$ 8 Atome Sauerstoff, die aus der Luft aufgenommen sind. Jod löst sich in Cassiaöl langsam und ohne merkliche Reaction auf, es bildet sich eine weiche, rothbraune Masse von dünner Extractconsistenz. Der Geruch bleibt unverändert.

Wird Cassienöl in der Wärme mit trockenem salzsauren Gase behandelt, so wird es zersetzt; es bilden sich Wasser, ein flüchtiges farbloses Oel und zwei Harze, die, mit Salzsäure verbunden, eine grüne Masse darstellen. Wasser entzieht ihnen die Säure und verändert die Farbe in Braun. Das eine der Harze $= C_{20} H_8 O$ ist selbst in heissem Alkohol wenig löslich, scheidet sich flockig beim Erkalten aus der heissen Lösung ab, wird beim Trocknen pulvrig; in Aether löst es sich leicht, schmilzt bei 160° C., wird von Schwefelsäure bei 50° C. gelöst, ebenso von Oliven- und Terpenthinöl; aber weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali. Salpetersäure zersetzt es.

Das zweite Harz $C_{14} H_6 O_4$ ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, Kali und Ammoniak. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit violetter in der Wärme mit blutrother Farbe; heisse Salpetersäure zersetzt es; es schmilzt bei 85° C. Um die beiden Harze von dem gleichzeitig gebildeten flüchtigen Oele, vielleicht $C_n H_n$, zu befreien, müssen sie längere Zeit auf 140° C. erhitzt werden.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Cassienöl in ein grünes Harz, wenn es damit unter Vermeidung des Erwärmens gemischt wird. Wasser entzieht der Masse die Säure und es bleiben zwei Harze zurück, von denen das eine, in Alkohol löslich, nach der Formel $C_{30} H_{15} O_2$ zusammengesetzt ist. Das andere ist in Alkohol unlöslich und enthält $C_{30} H_{15} O$. Hiernach ist die Einwirkung der Schwefelsäure folgende:



1 Atom des löslichen Harzes	$= C_{30} H_{15} O_2$
1 Atom des unlöslichen Harzes	$= C_{30} H_{15} O_1$
2 Atome Cassienöl — 3 Atome Wasser	$= C_{60} H_{30} O_3$.

Die Salpetersäure verwandelt in der Hitze das Cassienöl in Benzoylwasserstoff und dann in Benzoësäure (Dumas und Péligot). Tröpfelt man aber frisch destillirtes Oel in kalte Salpetersäure, so erzeugt sich eine krystallinische Verbindung und die Flüssigkeit wird gelb; die krystallinische Verbindung wird durch Pressen zwischen Löschpapier von der anhängenden Säure befreit und ist dann salpetersaurer Cinnamylwasserstoff $C_{18}H_8O_2 . HO . NO_5$ (s. d. Art.).

Mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt das Cassienöl Wasserstoffgas (Mulder und Dumas). Von Kalilauge wird es leicht gelöst, durch Säuren unverändert daraus gefällt. Bei der Destillation der alkalischen Lösung geht Zimmtalkohol oder Styron $C_{18}H_{10}O_2$ über; in der Retorte bleibt benzoësaures Kali (Mulder) und eine schwarze Materie.

Von trockenem Ammoniakgas absorbirt das Cassiaöl rasch 5,7 Proc., dann steht die Absorption eine Weile still oder hört auf, wenn das Ammoniak lufthaltig ist; nach mehreren Tagen sind 12,3 Proc. aufgenommen, und das Oel ist in eine feste braune Masse verwandelt, die sich in Alkohol beim Erwärmen mit schön rother Farbe auflöst. Die Lösung setzt beim Erkalten und Verdunsten röthliche Flocken ab, und auf der Oberfläche zeigt sich ein farbloses Oel, welches an Geruch dem Muscatöl täuschend ähnlich ist. Wird die Verbindung des Cassienöls mit Ammoniak und heissem Wasser behandelt, so entwickelt sich viel Ammoniakgas und das Ungelöste nimmt eine gelbe Farbe an. Zugleich sondert sich etwas von dem nach Muscat riechenden Oele ab. Demnach wird das Cassienöl durch Ammoniak in einen harzartigen Körper und in ein flüchtiges Oel verwandelt, Zimmtsäure bildet sich nicht.

Das Harz hat die Formel $C_{14}H_6O$, wie das durch Salzsäure aus Cassienöl erhaltene. Es schmilzt bei 150° C., löst sich in Aether und kochendem Alkohol, in kaltem Alkohol ist es wenig, in Wasser gar nicht löslich. In kochender Kalilauge ist es unlöslich und entwickelt damit keine Spur von Ammoniak mehr. Von Schwefelsäure wird es bei gelinder Erwärmung aufgelöst, durch Wasser unverändert wieder gefällt; mit kochender Salpetersäure giebt es unter Gasentwickelung eine gelbe Lösung. Salzsäure färbt es dunkler, ohne davon selbst in der Siedhitze etwas zu lösen.

Auf Zusatz einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Alkali scheidet sich aus dem Cassienöl die Verbindung von Cinnamylwasserstoff mit saurem Alkalisulfit ab.

Das Zimmtwasser der Apotheken, eine wässerige Lösung von Cassiaöl, giebt mit Jod und Jodkalium einen krystallinischen Körper, nach Despan Cinnamyljodür (s. d. Art.)

Das Cassienöl dient hauptsächlich als Parfüm. Aus salpetersaurem Silber reducirt es mit Leichtigkeit Silber und es kann deshalb zur Versilberung von Glas, Porcellan und dergleichen Anwendung finden (Drayton, s. unter Silber Bd. VII, S. 900). Es soll zuweilen mit Nelkenöl versetzt vorkommen. Nach Ulex [1]) lässt sich eine solche Verfälschung folgendermaassen erkennen. Echtes Oel verbreitet beim Erhitzen in einem Uhrglase einen milden süssriechenden Duft, bei Ge-

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1858, Nr. 62; Arch. d. Pharm. [2.] Bd. CII, S. 346.

genwart von Nelkenöl ist derselbe scharf und zum Husten reizend. Mit rauchender Salpetersäure giebt das echte Oel ohne Gasentwickelung eine krystallinische Verbindung, den salpetersauren Cinnamylwasserstoff (s. d. Art.), das verfälschte Oel schäumt stark und giebt ein rothbraunes Oel. Mit sehr concentrirter Kalilauge erstarrt verfälschtes Oel, das echte bleibt flüssig. Ein bis zwei Tropfen echtes Oel, in Alkohol gelöst, färben sich mit Eisenchlorid rein braun, frisches Nelkenöl giebt eine blaue, altes eine braungrüne Flüssigkeit; damit verfälschtes Cassiaöl giebt danach grünlich-braune Färbung.

Rochleder und Schwarz [1]) haben ein Stearopten untersucht, welches sich aus Cassiaöl abgesetzt hatte. Für das reine Stearopten (früher Benzhydrol von ihnen genannt) gaben sie zuerst die Formel $C_{28}H_{15}O_5$, später $C_{56}H_{29}O_{10}$.

Im rohen Zustande ist das Cassiaöl-Stearopten krystallinisch, weiss und riecht nach Zimmtöl. Aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und zwischen Papier gepresst, wird es in stark glänzenden farblosen und geruchlosen spröden Blättchen erhalten. Es ist löslich in Alkohol, und schmilzt für sich leicht zu einem Oel von grossem Lichtbrechungsvermögen. Beim Erhitzen wird es bald gelb; in einer Retorte schwach erhitzt, zieht es sich an den Wänden hinauf und destillirt so ohne noch zu sieden. Das gelbe Destillat erstarrt zu gelben krystallinischen Blättchen.

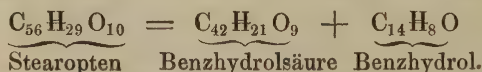
Concentrirte Schwefelsäure löst das Cassiastearopten mit gelber Farbe, durch Wasser wird es aus der Lösung gefällt. Verdünnte Salpetersäure verwandelt dasselbe in ein gelbes Oel, concentrirte bildet daraus unter Oxydation eine Nitrosäure in gelben Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser farblos werden, und die Formel $C_{28}H_{14}(NO_4)_2O_{12}$ haben.

Beim Kochen des Cassiastearoptens mit zweifach-schwefligsaurem Natron spaltet es sich in einen sauerstoffreicheren gelben krystallinischen Körper, Benzhydrolsäure, der sich aus der Flüssigkeit abscheidet, und einen wasserstoffreicheren Benzhydrol, der in dem schwefligsauren Natron gelöst bleibt. Die Benzhydrolsäure, $C_{42}H_{21}O_9$, wird durch Auflösen in Kalkwasser und Fällen mit einer Säure in schneeweissen Flocken erhalten.

Das Silbersalz der Benzhydrolsäure, $AgO . C_{42}H_{21}O_9$, erhält man, indem man die Säure in Kalkwasser löst, mit ein wenig verdünnter Salzsäure etwas von derselben ausfällt, damit keinenfalls Kalk im Ueberschuss vorhanden ist, und nun salpetersaures Silber zusetzt.

Das Benzhydrol ist im reinen Zustande $C_{14}H_8O$, oxydirt sich mit Leichtigkeit höher. Einmal gelang es, die Verbindung unverändert zu erhalten.

Die Zersetzung des Cassiastearoptens geht also nach folgender Gleichung vor:



$$\underbrace{C_{56}H_{29}O_{10}}_{\text{Stearopten}} = \underbrace{C_{42}H_{21}O_9}_{\text{Benzhydrolsäure}} + \underbrace{C_{14}H_8O}_{\text{Benzhydrol.}}$$

Rochleder und Schwarz haben verschiedene Zersetzungspro-

[1]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 46; Wien. Akad. Ber. Bd. XII, S. 190; Pharm. Centralbl. 1854, S. 507.

ducte des Benzhydrols analysirt. Das eine, $C_{42}H_{21}O_8$, erhielten sie durch Behandlung der Verbindung desselben mit zweifach-schwefligsaurem Natron mit verdünnter Schwefelsäure. Es schied sich als ein nach Zimmt riechendes nach einiger Zeit krystallisirendes Oel aus, das sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen liess.

Ein zweites Zersetzungsproduct wurde erhalten durch Kochen der Verbindung des Benzhydrols mit zweifach-schwefligsaurem Natron mit Wasser, es schied sich in ölähnlichen Tropfen ab, die in Berührung mit festen Körpern erstarrten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man farblose Krystalle von der Zusammensetzung $C_{28}H_{14}O_5$.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° C. verwandeln sich diese Krystalle in ein gelbes beim Erkalten zur krystallinischen Masse werdendes Oel, welches nahezu die Zusammensetzung der Benzhydrolsäure zeigte. Wurde dasselbe mit Kalilauge gekocht, so bildete sich unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff ein Körper von der Formel $C_{42}H_{22}O_{11}$; das nämliche Product hatten die Verfasser bei einer früheren Untersuchung durch directe Erhitzung des Cassiastearoptens mit Kalilauge im Destillationsapparate in Form eines mit dem Wasser übergehenden Oels erhalten, welches wie eine Emulsion von süssen Mandeln roch. Zugleich hatte sich aus dem Stearopten ein klebendes Harz gebildet.

Durch Ammoniak wird das Cassiastearopten in eine stickstoffhaltige Substanz verwandelt. Mit schwefligsaurem Ammoniak entsteht ein Stickstoff und Schwefel enthaltender Körper, in dem der Stickstoff nicht mehr als Ammoniak, der Schwefel nicht als schweflige Säure vorkommt. In welcher Beziehung das Caissaölstearopten, das Benzhydrol und die Benzhydrolsäure zum Benzoylwasserstoff stehen, ob sich dieses aus jenen darstellen lässt, ist nicht ermittelt.

Wp.

Cassienrinde s. Cassia cinnamomea.

Cassiin nannte Caventou[1]) einen von ihm aus *Cassia fistula* dargestellten Bitterstoff, der in Wasser und Weingeist löslich ist, und durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure daraus gefällt wird.

Cassius' Purpur, Cassius' Goldpurpur s. Goldpurpur Bd. III, S. 667.

Cassler Gelb s. unter Bleichlorid 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 51.

Cassonsäure nennt Siewert[2]) eine durch Oxydation von Rohrzucker mit Salpetersäure neben Zuckersäure und Oxalsäure sich bildende Säure, deren Barytsalz $2BaO.C_{10}H_6O_{12}$ ist; die freie Säure ist ein nicht krystallisirender röthlicher Syrup, die Säure scheidet aus dem ammoniakalischen Silbernitrat einen Silberspiegel ab, giebt aber keine sauren Salze (s. unter Zucker).

Castelnaudit nannte Damour[3]) als ein neues Mineral ein in

---

[1]) Journ. de pharm. T. XIII, p. 340. — [2]) Zeitschrift f. d. ges. Naturw. von Giebel u. Heintz. Bd. XIV, S. 337; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1859, S. 548. — [3]) Institut. Bd. XXI, S. 78.

dem Demanten führenden Sande der Prozinz Bahia vorkommendes Mineral, dessen wesentliche Bestandtheile Phosphorsäure und Yttererde sind. Dasselbe ist nach neueren Bestimmungen [1]), obgleich noch keine quantitative Analyse gemacht werden konnte, doch nur als eine Abänderung des Xenotim anzusehen. Da es als Geschiebe in abgerundeten Splittern und Krystallfragmenten vorkommt, so konnten das Krystallsystem und die Gestalten nicht richtig erkannt werden, sondern es wurden diese für orthorhombische, vielleicht klinorhombische gehalten, deren Winkelverhältnisse jedoch, mit denen des Xenotims zusammengestellt demselben nicht widersprechen. Das Mineral ist zweifach spaltbar, graulich weiss ins blassgelbe, demantglänzend, hat die Härte über 4,0, wird vor dem Löthrohre weiss und ist unschmelzbar. Im Glaskolben erhitzt, gab es Wasser, welches jedoch nach neueren Bestimmungen von beigemengtem Diaspor herrührte. Mit Borax geschmolzen, giebt es eine farblose Perle, welche in der Oxydationsflamme weiss und undurchsichtig wird; in Phosphorsalz löst es sich langsam, schneller als Pulver, giebt ein farbloses klares Glas, das bei Zusatz von mehr Mineral milchig und wenig durchscheinend wird. Das Pulver ist in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich. *K.*

Castilloya elastica, eine mexikanische Scrophularinee, welche Cautschuk liefert; der Saft ist von Vauquelin und Fourcroy untersucht [2]).

Castin nennt Landerer [3]) eine nach seiner Angabe eigenthümliche und basische Substanz aus dem Samen von *Vitex Agnus castus* L. Der Same wird mit Alkohol ausgezogen; beim Abdampfen der Tinctur scheiden sich zuerst sauer reagirende Oeltropfen aus; bei weiterem Abdampfen setzt sich das Castin als krystallinische Masse ab. Es kann auch durch Ausziehen der Samen mit wässeriger Salzsäure, und Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia erhalten werden; durch Lösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten der Lösung wird es dann krystallisirt erhalten; es ist aber dann schwieriger zu reinigen, als das auf erstere Weise erhaltene.

Das Castin schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether; in der Hitze bräunt es sich, wobei sich schwach reizende Dämpfe verflüchtigen. Es löst sich in Säuren mit grünlicher später gelb werdender Farbe; aus dieser Lösung wird es durch Alkalien gefällt. Mit Chlorwasserstoff soll es eine krystallisirbare Verbindung geben. *Fe.*

Castoreum s. Bibergeil 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1032.

Castoreumresinoid, Castorin, Castorinsäure u. Castoröl s. Bibergeilharz, Bibergeilcamphor, Bibergeilcamphorsäure und Bibergeilöl unter Bibergeil 2. Aufl. Bd. I, 1, S. 1034 u. 1035.

Castoroil, englische Bezeichnung für Ricinusöl, s. unter Fette Bd. III, S. 101.

Catawbarit nannte O. M. Lieber [4]) eine den Itacolumit be-

---

[1]) Jahresber. v. Kopp. u. Will. 1857, S. 686. — [2]) Annal. de chim. T. LV, p. 296. — [3]) Buchn. Repert. Bd LIV, S. 90. — [4]) Sillim. Amer. Journ. T. XXVIII, p. 148.

gleitende Gebirgsart, welche als Talkgestein oder talkiger Schiefer mit viel Magnesit zwischen Itacolumit und Itabirit zu stehen scheint.

Catechin syn. mit Catechusäure (vergl. d. Art.)

Catechu, Catechugummi, *Succus* s. *Extractum Catechu; Terra japonica; Cachou.* Das Catechu ist ein gerbstoffreiches Extract, welches von mehreren Pflanzen abgeleitet wird. Man unterscheidet im Handel hauptsächlich drei Sorten:

1) Das Bombay-Catechu, als dessen Mutterpflanze man die *Areca Catechu* betrachtet. Es wird bereitet, indem die Früchte der Arecapalme mit Wasser ausgekocht werden. Das Extract aus den ersten Auskochungen soll eine gerbstoffreichere Sorte (Cassu), das aus den späteren eine geringere Sorte (Coury) darstellen. Das Bombaycatechu erscheint in specifisch schweren unregelmässigen Stücken von dunkelbrauner Farbe. Es ist undurchsichtig, von ebenem schwach fettig glänzendem Bruch. Eine Sorte desselben, *Catechu verum* genannt, hat eine mehr braunrothe Farbe, Fettglanz, splittrig-muschligen Bruch und durchscheinende Kanten. Das unreinere Catechu ist öfters mit Pflanzentheilen gemischt. Das Bombaycatechu wird von kochendem Wasser beinahe gänzlich zu einer stark dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst, die sehr reich an Gerbsäure ist und mit Leimlösung und Schwefelsäure starke Niederschläge erzeugt. Von der Arecapalme werden auch die getrockneten Früchte in den Handel gebracht, welche nach Abrechnung einiger unwesentlicher Bestandtheile sich dem Catechu sehr ähnlich verhalten, da sie fast ganz aus demselben bestehen.

2) Bengalisches Catechu. Man leitet es von *Acacia* (*Mimosa*) *Catechu* ab, aus deren Zweigen und unreifen Hülsen das Extract bereitet wird. Diese Pflanze soll indess auch Bombaycatechu liefern. Das bengalische Catechu hat ein geringeres specifisches Gewicht und eine hellbraune bis gelbbraune Farbe. Es ist undurchsichtig, auf dem Bruch nur schimmernd, von feinen dunkelbraunen glänzenden Streifen durchzogen. Mit kaltem Wasser behandelt, hinterlässt es einen grösseren Rückstand, von kochendem Wasser wird es beinahe gänzlich aufgenommen, und die Auflösung enthält weniger Gerbsäure, aber mehr Catechin, als die der ersten Sorte.

3) Die Gambir-Catechu wird der Nauclea (Uncaria) Gambir zugeschrieben, von der man sonst das Kino ableitet. Es kommt in 1 bis $1^1/_2$ Zoll dicken Würfeln vor, die undurchsichtig sind und eine gleichförmige braungelbe bis hellgelbbraune Färbung besitzen. Ihr Bruch ist immer eben und matt, zuweilen unter der Lupe von glänzenden Punkten schimmernd. Dieses Catechu wird von kaltem Wasser nur wenig, von kochendem Wasser beinahe vollständig aufgelöst. Die dunkelbraunrothe schleimige trübe Auflösung wird von Hausenblase und Schwefelsäure reichlich gefällt. In Alkohol sind sämmtliche Catechusorten fast ganz auflöslich.

4) Eine vierte Sorte endlich, ägyptisches und nubisches Catechu soll, nach Landerer[1]), von den Gummisammlern durch

---

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. V, S. 159.

Auskochen der Früchte von den gummigebenden Acaciasorten bereitet werden. Dasselbe kommt auf den Bazars von Smyrna und besonders auf dem Misirbazar zu Constantinopel vor, ist grösstentheils in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, unterscheidet sich jedoch in vieler Beziehung von den übrigen Catechusorten.

Der Hauptbestandtheil des Catechus scheint nach den neuesten Untersuchungen, ausser der Catechugerbsäure, Catechusäure zu sein. Ausserdem findet man in dem Catechu Gummi, huminähnliche Materie, Pflanzenreste, Kalk, Thonerde und Sand.

Die wässerige Lösung des Catechus besitzt, je nach dessen Güte, einen mehr oder weniger stark zusammenziehenden, nachher bitterlichsüssen Geschmack. Gegen Reagentien verhält sie sich wie eine Auflösung der Catechugerbsäure (s. d.).

In der Wärme erweicht das Catechu, und diese Eigenschaft ist benutzt worden, um das Catechu in Massen trügerisch aus dem würfelförmigen darzustellen. Stärker erhitzt liefert es als Destillat ein milchiges Wasser von brennendem Geschmack, nebst einigen Tropfen braunen Oels, die filtrirt und verdampft Brenzcatechusäure hinterlassen (s. Bd. II, 2, S. 406).

Das Catechu wird in der Medicin als adstringirendes Mittel angewendet. In der Technik benutzt man es zum Gerben und setzt ein Pfund desselben gleich 5 bis 8 Pfund Eichenlohe. Auch in der Wollenfärberei wird es angewendet. Zu diesen Zwecken sind die gerbstoffreichsten Catechusorten, namentlich das Bombaycatechu vorzuziehen. Zu dieser Anwendung hat man Catechu in der jüngsten Zeit wieder vorgeschlagen. Behandelt man pulverisirtes Catechu mit Salpetersäure bei einer Temperatur von 45° C. so lange als noch salpetrige Säure entweicht, so erhält man ein gelbes Product, welches ganz die Eigenschaften der Pikrinsäure hat, jedoch in der Kälte bedeutend löslicher in Wasser ist. Seide und Wolle lassen sich in der Kälte sehr leicht mit einer solchen wässerigen Auflösung färben. Seide färbt sich augenblicklich, während Wolle einer etwas längeren Zeit bedarf. Um dieses gelbe Pulver herzustellen, wendet man am besten braunes Catechu an[1]).

In neuerer Zeit hat man das Catechu vielfach als Mittel gegen den Kessel- oder Wasserstein bei Dampfkesseln angewendet, sowohl um dessen Bildung zu verhindern, als um vorhandenen Stein zu vertheilen; nach Newton[2]) soll man so viel Catechu in den Kessel bringen, dass das Wasser schwach gefärbt erscheint. *G.-B.*

Catechugerbsäure[3]). Diese noch sehr unvollkommen bekannte Gerbsäure ist ein Bestandtheil des Catechus. Die Zusammensetzung der Catechugerbsäure ist nicht mit Sicherheit bekannt. Pelouze gab ihr die Formel $C_{36} H_{18} O_{16}$, allein die Analysen, worauf sich diese Formeln stützen, sind nicht bekannt geworden. Ebenso entbehren die ausserdem für diese Säure vorgeschlagenen Formeln $C_{14} H_5 O_6$ und $C_{17} H_{12} O_{10}$ einer genügenden Controle.

---

[1]) Deutsche Musterztg. 1859, No. 10. — [2]) Rep. of pat. inv. 1858; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 315. — [3]) Berzelius, Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., Bd. VI, S. 250. — Pelouze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 385. — Neubauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 335.

Nach Berzelius wird zur Darstellung dieser Säure die filtrirte wässerige Lösung des Catechus zuerst mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, wodurch ein geringer Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt wird. Hierauf wird so lange concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, als noch ein Niederschlag gebildet wird. Derselbe wird auf einem Filter mit verdünnter Schwefelsäure von gleichem Säuregehalt, wie der der durchgelaufenen, ausgewaschen, dann zwischen Löschpapier stark ausgepresst und in kochendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie ab; dieselbe wird durch Filtriren entfernt, und die klare rothgelbe Flüssigkeit so lange mit fein zerriebenem kohlensauren Bleioxyd in kleinen Mengen vermischt, als noch Aufbrausen erfolgt, und bis eine Probe mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr bewirkt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf im luftleeren Raume verdunstet.

Die andere Methode ist die bei der Darstellung der Galläpfelgerbsäure gewöhnlich in Anwendung gezogene. Man erschöpft nämlich das gröbliche Catechupulver in einem Verdrängungsapparate mit Aether. Die anfangs farblose später gelbliche Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten im luftleeren Raume die Säure als eine gröbere ins Gelbe ziehende Masse vom Ansehen der Galläpfelgerbsäure.

Neubauer ist die Darstellung einer reinen Catechugerbsäure nach diesen Methoden aus keiner der bekannten Catechuarten gelungen. Er stellte die Catechugerbsäure dar, indem er Bombaycatechu mit Aether auszog, die ätherische Lösung mit Wasser schüttelte und hierauf zur Trockne verdunstete. Der gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die nach dem Umkrystallisiren der Catechusäure erhaltene Mutterlauge mit Schwefelsäure gefällt. Er hält die Darstellung einer reinen Säure ebensowohl durch Fällung mit Schwefelsäure, als auch durch Extraction mit Aether nicht für möglich, da die mit in Lösung übergehende Catechusäure ebenfalls durch Schwefelsäure gefällt wird, und durch Aether bedeutende Mengen dieser Säure aus dem Catechu mit aufgenommen werden.

Die Catechugerbsäure hat einen stark adstringirenden Geschmack, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in fetten und ätherischen Oelen. Ihre Lösungen werden durch Leimlösung gefällt, nicht aber durch Brechweinstein. Eisenoxydsalze geben damit einen grasgrünen Niederschlag. In schwefelsäurehaltigem Wasser ist die Catechugerbsäure ziemlich wenig löslich, mehr jedoch als die Gallusgerbsäure. Ihre wässerige Lösung wird an der Luft rasch verändert, die Farbe wird allmälig dunkelroth; die Lösung hinterlässt dann abgedampft einen Rückkstand, der sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Nach Delffs soll sich dabei etwas Catechin bilden. Nach Neubauer bildet sich umgekehrt aus dieser Gerbsäure an der Luft Catechusäure (s. d. Art.). In der Hitze schmilzt die Catechugerbsäure und giebt bei der trockenen Destillation ein braunes empyreumatisches Oel und eine wässerige Flüssigkeit, die scharf schmeckt, Eisenoxydsalze grasgrün fällt und durch Alkalien gebräunt wird. Nach Neubauer bildet sich beim Kochen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure kein Zucker.

Die Verbindungen der Catechugerbsäure mit Basen konnten we-

gen ihrer ausserordentlichen Zersetzbarkeit bisher noch nicht rein dargestellt werden. Bei überschüssiger Basis und bei Zutritt der Luft werden die Salze der Catechugerbsäure noch leichter zersetzt, als jene der Gallusgerbsäure.

Das Kalisalz ist in Wasser löslich, und bleibt genau neutral nach dem Verdunsten der Lösung als dunkelbraunes gesprungenes Extract zurück.

Die Salze der alkalischen Erden, der Erden und schweren Metalloxyde sind wenig lösliche Niederschläge.

Die Verbindungen des Catechugerbstoffs mit Säuren sind in Wasser löslich, scheiden sich aber bei Säureüberschuss aus. Dieselben sind nicht weiter untersucht. *G.-B.*

Catechugummi s. Catechu.

Catechusäure, Catechin, Tanningensäure. Eine der Gallussäure sich anreihende Säure, welche sich im Catechugummi findet. Formel nach Zwenger: $C_{20}H_9O_8$, nach Neubauer: $C_{34}H_{18}O_{14}$; Svanberg gab die Formel $C_{20}H_9O_9$; Laurent hatte für die trockene Säure die Formel $C_{18}H_{10}O_{10}$ angegeben, Delffs giebt die Formel $C_{14}H_7O_7$. Die lufttrockene Säure ist, nach Neubauer, $C_{34}H_{18}O_{14} + 6HO$.

Die Catechusäure ist von Nees v. Esenbeck [1]) entdeckt, später von Buchner [2]), Svanberg [3]), Dahlström [4]), Wackenroder [5]), von Hagen [6]), Cooper [7]), Delffs [8]), besonders von Zwenger [9]), zuletzt von Neubauer [10]) untersucht, leider mit wenig übereinstimmenden Resultaten, zum Theil wohl in Folge von Zersetzungen, welche durch Einwirkung von Wärme oder Luft stattgefunden hatten. Die procentische Zusammensetzung der lufttrockenen Catechusäure ist:

	Neubauer		Hagen	
	Gefunden.	Berechnet. $C_{34}H_{24}O_{20}$	Gefunden.	Berechnet. $C_{14}H_9O_9$
Kohlenstoff . .	52,6	52,6	50,9	50,9
Wasserstoff . .	6,1	6,2	5,6	5,4.

Die getrocknete Catechusäure enthält in 100 Thln.:

	Svanberg		Zwenger	
	Gefunden.	Berechnet. $C_{20}H_8O_8$	Gefunden.	Berechnet. $C_{20}H_9O_8$
Kohlenstoff . .	62,0	62,5	61,7	62,2
Wasserstoff . .	4,7	4,2	4,3	4,6.

---

[1]) Buchner's Repert. T. XXIII, p. 169; T. XLIII, p. 337; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 343. — [2]) Ebendas. Bd. XLVI, S. 323. — [3]) Ebendas. Bd. XXIV, S. 215; Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 161. — [4]) Berzelius' Jahresber. Bd. XIV, S. 235. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 72; Bd. XXXVIII, S. 306. — [6]) Ebendas. Bd. XXXVII, S. 336. — [7]) Philosoph. Mag. [3.] Vol. XXIV, p. 500. — [8]) Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. XII, S. 162. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 320. — [10]) Ebendas. Bd. XCVI, S. 337; Chem. Centralbl. 1856, S. 26; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 496.

	Neubauer	
	Gefunden.	Berechnet. $C_{34}H_{18}O_{14}$
Kohlenstoff . .	61,2	61,1
Wasserstoff . .	5,2	5,4

Die Catechusäure findet sich im Catechu, und zwar liefern die verschiedenen Sorten Catechugummi die gleiche Säure. Ausserdem ist diese Säure nur noch im Waldmeister (*Asperula odorata*) gefunden (Schwarz[1]). Im Catechugummi findet sie sich neben Catechugerbsäure. Die Meinungen über die Beziehung beider Säuren zu einander sind nun sehr verschieden; es wird häufig angenommen, dass die Catechusäure sich aus der Catechugerbsäure bilde, ähnlich wie Gallussäure aus Gallusgerbsäure; Laurent giebt an, dass hierbei zugleich ein Kohlenhydrat entstehe, so dass die Zersetzung ganz analog derjenigen der Galläpfelgerbsäure sei; Delffs sagt, dass Catechusäure in Nadeln krystallisire, wenn man Lösungen der unreinen Catechugerbsäure auf flachen Gefässen der Luft aussetze. Cooper fand Krystalle der Catechusäure auf der Aussenfläche thierischer Häute, die behufs der Schnellgerberei mit einer Lösung von Catechugummi angefüllt waren; hier ist es freilich nicht gesagt, dass die Säure sich erst bei Einwirkung von Luft gebildet habe. Neubauer schliesst nun aus seinen Versuchen, dass Catechusäure sich nicht aus Catechugerbsäure bilde, sondern umgekehrt unter Einfluss der Luft in diese übergehe. Weitere Untersuchungen müssen hier die widersprechenden Angaben zusammenreimen. Früher wurde das bengalische Catechu allein zur Darstellung von Catechusäure genommen; Neubauer hat aus dem Bombay- und aus dem Gambir-Catechu die gleiche Säure erhalten.

Zur Darstellung von Catechusäure wird Catechugummi einigemal mit kaltem Wasser digerirt und damit abgewaschen, um die Catechugerbsäure zu lösen, der Rückstand, ein Gemenge von Catechusäure mit fremden Substanzen, Farbstoff u. a., wird mit der achtfachen Menge Wasser gekocht und filtrirt; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten bräunliche Catechusäure ab; man löst die Krystalle nochmals in kochendem Wasser und behandelt mit gereinigter Thierkohle. Man versetzt die unreine Lösung mit Bleiessig, so lange noch ein gefärbter Niederschlag dadurch entsteht, man filtrirt dann ab, und fällt aus dem Filtrat jetzt durch mehr Bleiessig die Catechusäure. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; man kocht dann den Niederschlag mit wenig kochendem Wasser; aus dem Filtrat krystallisirt reine Catechusäure, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

Es ist sehr wesentlich, die Thierkohle sowie alle verwendeten Filter sorgfältig mit Salzsäure zu reinigen, um Eisen, Kalksalze und Alkalien vollständig zu entziehen, weil diese Körper selbst in kleiner Menge die Catechusäure färben und zersetzen.

Man kann auch das Catechugummi so lange mit kaltem Wasser waschen, bis das Filtrat nur noch schwach sauer ist, löst den Rückstand in kochendem Alkohol und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ein. Der Krystallbrei wird abgepresst, in kochendem Wasser gelöst

[1]) Ber. Wien. Akad. Bd. VI, S. 446.

und filtrirt; beim Erkalten des Filtrats krystallisirt fast reines Catechin. Die wässerige Lösung desselben wird dann mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt bei 60° bis 80° C. durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann weisse Catechusäure ab, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gereinigt wird (Zwenger).

Neubauer wäscht das Catechugummi mit kaltem Wasser aus, behandelt dann mit kochendem Wasser, und reinigt die beim Erkalten des Filtrats krystallisirende Catechusäure bei Gambircatechu durch Umkrystallisiren aus Wasser, bei Bombaycatechu durch Fällen mit essigsaurem Blei, so lange ein gefärbter Niederschlag entsteht; das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, worauf nach dem Abscheiden des Schwefelbleis die Catechusäure krystallisirt.

Man kann auch das Catechugummi mit Aether ausziehen, den Auszug abdampfen und den Rückstand mit Wasser auskochen.

Die reine Catechusäure ist ein weisses seidenglänzendes aus äusserst kleinen Nadeln bestehendes Pulver; durch langsames Erkalten einer heissen Lösung erhält man Büschel von feinen Nadeln, deren Grundform, nach Wackenroder, wahrscheinlich ein schiefes rhombisches Prisma ist. Die lufttrockene Catechusäure saugt ihr doppeltes Volumen Wasser leicht auf und bildet damit einen dicken Brei; sie löst sich bei 17° C. in 1133 Thln. (nach Buchner sollte sie sich in 16000 Thln. lösen), beim Sieden in 2 bis 3 Thln. Wasser; die heisse Lösung schmeckt adstringirend und soll schwach sauer reagiren, sie gesteht beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die Säure löst sich in 5 bis 6 Thln. kaltem und 2 bis 3 Thln. kochendem Alkohol, in 120 Thln. kaltem und 7 bis 8 Thln. heissem Aether.

Das lufttrockene Catechin verliert bei 100°C., nach Hagen, 10,9 Proc.; nach Neubauer 14,3 Proc. Wasser; der wasserfreie Körper ist nach Ersterem $C_{14}H_9O_9$ (es gingen fort 2 Aeq. Wasser); nach Neubauer $C_{34}H_{18}O_{14}$ (es gingen fort 6 Aeq. Wasser, berechnet 13,9 Proc.). Nach Neubauer geht bei längerem Erhitzen bei 100°C. noch etwas mehr Wasser fort, dabei fängt aber das Catechin schon an sich zu zersetzen und färbt sich gelb und selbst braun. Nach Zwenger kann das Catechin ohne Zersetzung auf seinen Schmelzpunkt von 127° C. erhitzt werden, es verliert hierbei noch 4,3 Proc, oder 1 Aeq. Wasser und ist dann $C_{20}H_9O_9$; man muss hierbei vorsichtig auf einer dünnen Glasplatte erhitzen, weil Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt nahe bei einander liegen; das reine geschmolzene Catechin ist eine halbdurchsichtige etwas gelbliche spröde Masse, die mit Wasser übergossen schnell wieder weisse voluminöse wasserhaltende Catechusäure giebt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, färbt die Säure sich braun, bläht sich auf und entwickelt Kohlensäure und Wasser; bei der trockenen Destillation giebt sie empyreumatisches Oel, Wasser und Brenzcatechusäure, während Kohle zurückbleibt.

Die Catechusäure zersetzt sich an der Luft nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit; besonders schnell in Berührung mit Alkalien (s. unten). Wird gelöste Catechusäure längere Zeit bei Luftzutritt gekocht, so färbt sie sich röthlich oder braun und hat nun die Eigenschaft wie Gerbsäure Leimlösung zu fällen; es scheint daher, dass die Catechusäure sich

hier in Catechugerbsäure umwandelt; es gelang aber nicht, die ganze Masse der Catechusäure in dieser Weise umzuwandeln.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Catechusäure mit dunkelpurpurrother Farbe; die Lösung giebt dann beim Zusatz von Wasser keinen Niederschlag; wird sie stärker erhitzt, so wird sie schwarz, und Wasser scheidet nun Huminsäure ab. Concentrirte Salpetersäure löst Catechusäure schon in der Kälte, in der Wärme mit gelbrother Farbe; es bildet sich beim Kochen Oxalsäure. Königswasser verwandelt sie in ein rostgelbes Pulver.

In verdünnten Mineralsäuren und auch in Essigsäure löst Catechin sich ohne Zersetzung, beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die anfangs klare Lösung trübe, und es scheidet sich nach längerem Kochen ein zimmtfarbiger Körper aus, dessen empirische Zusammensetzung = $C_{34}H_{20}O_{20}$ ist; die Masse ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, Kalilauge färbt sich beim Kochen damit schwach violett, der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Er wird bei 100° C. dunkelbraun, indem er 14,0 Proc. Wasser verliert; er ist dann $C_{34}H_{14}O_{14}$; bei stärkerem Erhitzen in einer Glasröhre bildet sich ein saures flüssiges Destillat, neben einer geringen Menge eines krystallinischen Sublimats. Die Bildung von anderen Körpern neben diesem gelben bei Zersetzung von Catechusäure durch Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden, die Versuche, Zucker zu finden, gaben bestimmt negative Resultate.

Chlor zerstört die gelöste Catechusäure vollständig.

Die Catechusäure fällt aus den Silber-, Gold- und Platinsalzen die reducirten Metalle langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, als braune Pulver, indem sie sich selbst oxydirt; ebenso reducirt sie auch die Quecksilberoxydulsalze.

Die Catechusäure fällt und färbt die Eisenoxyduloxydsalze blaugrün bis blauschwarz; eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit essigsaurem Natron giebt auf Zusatz von Catechusäure sogleich einen schwarzblauen Niederschlag (Unterschied von Gallussäure, die zuerst die Flüssigkeit nur blau färbt, und nach längerer Zeit erst fällt); die Eisenoxydsalze werden intensiv grün, essigsaures Kupferoxyd braunschwarz gefällt. Die Catechusäure fällt weder die Lösungen von Brechweinstein, von Stärkmehl, oder Leim noch die Salze von Chinin oder Morphin und anderen Basen.

Es ist noch nicht gelungen, catechusaure Salze von bestimmter Zusammensetzung darzustellen; die Säure absorbirt trockenes Ammoniakgas, das im Vacuum wieder vollständig entweicht. Mit kaustischen Alkalien giebt die Säure bei vollständigem Luftabschluss eine farblose Lösung, bei Lufzutritt aber färbt die Lösung sich augenblicklich durch Oxydation gelb, dann roth und schnell schwarz; es entsteht hier das als Japonsäure (s. Bd. IV, S. 9) bezeichnete Oxydationsproduct. Kohlensaure Alkalien wirken wie das Hydrat ohne Kohlensäure zu verlieren, sie bilden Rubinsäure (Bd. VI, S. 929). Catechusäure fällt nicht das Kalk- oder Barytwasser noch die essigsauren Salze dieser Basen. Sie giebt mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei reichliche weisse Niederschläge. Die Niederschläge lösen sich bei sehr lange fortgesetztem Waschen merkbar auf, sie färben sich längere Zeit in Berührung mit Luft gelb und werden beim Trocknen bräunlich; der mit Bleizucker

erhaltene Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; Neubauer fand für den mit Bleizucker erhaltenen nach dem Trocknen bräunlichen Niederschlag $4\,PbO\,.\,C_{34}H_{18}O_{14}$, eine Formel, deren Richtigkeit noch dahin gestellt sein mag. Der mit basisch-essigsaurem Blei erhaltene Niederschlag ist, nach Hagen, $2\,PbO\,.\,C_{14}H_6O_6$, das entspricht nahe zu der Formel $6\,PbO\,.\,C_{34}H_{18}O_{14}$. *Fe.*

Catechusäure, brenzliche, s. Brenzcatechusäure Bd. II, Abth. 2, S. 406.

Catha edulis. Die Blätter dieser Pflanze, von den Arabern *Kât* genannt, kommen aus dem Innern nach Aden; es soll den Schlaf verscheuchen und angenehm aufregend wirken.

Cathartin. Diesen Namen führen zwei verschiedene Körper, nämlich der von Feneulle und Lassaigne aus den Sennesblättern gewonnene Bitterstoff (vergl. d. Art. Sennesblätter Bd. VII, S. 836) und ein Bitterstoff, welchen Winckler [1]) aus den reifen Beeren des Kreuzdorns, *Rhamnus cathartica*, darstellte. Die im October gesammelten Beeren werden ausgepresst; den Saft dampft man bis zur Syrupsdicke ab uud schüttelt den Rückstand wiederholt mit 80procentigem Weingeist, wobei zuletzt eine blaue terpentinähnliche Masse zurückbleibt, welche sich mit Alaun und kohlensaurem Kali schön grün färbt. Die alkoholischen braun gefärbten Flüssigkeiten entfärbt man möglichst mit Thierkohle und verdunstet sie im Wasserbade wiederum bis zur Consistenz eines Syrups, der sich nach einigen Tagen in eine deutlich krystallinische Masse verwandelt. Alkohol von 98 Proc. nimmt aus dieser einen bitteren Stoff auf und färbt sich dadurch braun, während eine süssschmeckende Substanz, grösstentheils Traubenzucker, zurückbleibt. Mit Thierkohle entfärbt man so viel als möglich den alkoholischen Auszug und verdunstet ihn dann abermals zum Syrup, welcher nun beinahe reines Cathartin darstellt, das zu fernerer Reinigung einer Behandlung mit Alkohol und Aether bedarf. Man löst ihn zu diesem Zweck in Weingeist von 80 Proc., giesst auf die Lösung eine Schicht Aether, die dem Volum nach 8- bis 10mal so viel beträgt, und schüttelt stark um. Dadurch scheidet sich eine klebrige Masse ab, bestehend aus Traubenzucker, Extractivstoff und etwas Cathartin. Wenn die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, giesst man sie ab, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat lässt man in gelinder Wärme verdunsten, trocknet den Rückstand (dieser ist Winckler's Cathartin) im Wasserbade aus und zerreibt ihn zu Pulver. Es ist hell goldgelb und löst sich fast in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether. Die wässerige Lösung ist fast farblos und schmeckt intensiv bitter. Gegen Reagenzpapiere zeigt sie sich indifferent, färbt sich mit Eisenchlorid dunkel braungrün, mit Alkalien und basisch-essigsaurem Bleioxyd goldgelb, ohne Niederschläge hervorzubringen. Beim Erhitzen schmilzt das Cathartin zu einer gelblichen öläbnlichen Flüssigkeit, wird dann unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe braun, entzündet sich und hinterlässt eine voluminöse schwer, doch ohne Rückstand verbrennliche Kohle.

---

[1]) Jahrbr. f. prakt. Pharm. Bd. XIX, S. 223.

Winckler äusserte die Vermuthung, dass das in den unreifen Kreuzbeeren vorkommende Rhamnin (s. d. Art. Kreuzbeeren, Bd. IV, S. 624) im Laufe der Vegetation in Traubenzucker und sein Cathartin (wohl besser Rhamno-Cathartin) zerfalle. Zur Entscheidung dieser Frage behandelte er unreife Kreuzbeeren [1]) in gleicher Weise wie die reifen. Das Resultat war, dass in jenen neben viel Rhamnin auch schon eine beträchtliche Menge Cathartin enthalten sei. Er erhielt aus 15 Pfund im September gesammelter Früchte 10 Drachmen Rhamnin und $2^1/_5$ Unze reines Cathartin, wonach die obige Vermuthung nicht bestätigt erscheint.

Binswanger [2]) fand in den reifen Kreuzbeeren:

Rhamno-Cathartin,	Eisenoxyd,
eigenthümlichen Gerbstoff,	Chlor,
violetten Farbstoff,	Schwefelsäure,
gummigen Extractivstoff,	Phosphorsäure,
Zucker,	Kieselsäure,
Pektin,	Pflanzensäure.

Der hier Rhamno-Cathartin genannte Körper scheint mit Winckler's Cathartin, wo nicht identisch, doch nahe verwandt zu sein. Er wurde folgendermaassen dargestellt: Der ausgepresste Saft der Beeren wurde aufgekocht, filtrirt und verdunstet, den Rückstand behandelte man mit Alkohol, filtrirte die spirituöse Flüssigkeit ab, verdunstete den Alkohol und behandelte das Residuum wieder mit Wasser, welches den eigenthümlichen Gerbstoff hinterliess. Die wässerige Auflösung wurde mit Thierkohle digerirt, welche das Rhamno-Cathartin niederschlug. Durch Digestion der Kohle mit Alkohol liess es sich wieder ausziehen, bei dessen Verdunstung es als ein fast farbloser amorpher ein wenig durchscheinender Körper zurückblieb. Beim Zerreiben entwickelt es einen widrigen Geruch und verwandelt sich in ein gelbes Pulver. Der Geschmack ist unangenehm kratzend bitter. In Wasser ist es schwer, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es wie Harz und zersetzt sich ohne Entwickelung ammoniakalischer Producte.

Binswanger stellte das Senna-Cathartin auf gleiche Weise dar, und fand, dass dieser Körper mit dem Rhamno-Cathartin nicht übereinstimme. *Wp.*

Catlinit nannte Jackson [3]) ein röthliches dem Thonstein verwandtes Mineral von den Hügeln der Prairien, westlich vom Mississippi in Nord-Amerika; die Analyse jedoch, wonach es [4]) 48,2 Kieselsäure, 28,2 Thonerde, 2,0 kohlensauren Kalk, 6,0 Magnesia, 5,0 Eisenoxyd und 0,6 Manganoxyd enthält, lässt bei mangelndem Wassergehalte kein richtiges Urtheil zu, wenn es auch J. D. Dana [5]), wie den Pfeifenstein, zu den Thonen mit Wahrscheinlichkeit rechnet. *K.*

Caulophyllin wird in Nordamerika ein aus *Caulophyllum*

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 1. — [2]) Buchn. Repert. Bd. III, S. 311 ff.; Bd. IV, S. 47 ff.; Bd. V, S. 1 ff. — [3]) Amer. Journ. of Sc. T. XXXV, p. 388. — [4]) v. Leonh. Jahrb. 1844, S. 476. — [5]) Syst. of mineral. IV. e t, p. 252.

Halictroides dargestelltes Arzneimittel genannt, eine harzartige Substanz [1]).

Causticität, Caustisch, syn. Aetzbarkeit und Aetzend (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 326).

Causticum antimoniale, syn. Spiessglanzbutter (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 65).

Causticum lunare, frühere Bezeichnung von *Lapis infernalis*, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd.

Cauterium potentiale, veralteter Name für *Lapis causticus fusus*, geschmolzenes Kalihydrat.

Cautschen, Cautschin, Cautschucin: Zersetzungsproducte des Cautschuks durch trockene Destillation (s. S. 842, 841 u. 840).

Cautschuk, Kautschuk, Caoutschouck, Federharz, elastisches Harz, *Gummi elasticum*, *Indian rubber*, ist ein eigenthümlicher Pflanzenstoff. Er kommt in Milchsäften verschiedener Pflanzenfamilien vor. In Südamerika liefern besonders *Siphonia* [2]) *elastica* und *Cahuchu*, auch *S. lutea* und *brevifolia*, welche auch *Hevea Cautschuk*, *H. Guianensis* und *Iatropha elastica* genannt werden, in Westindien *Artocarpus incisa* und *integrifolia*, in Ostindien *Ficus elastica*, *F. indica*, *F. religiosa*, auf den Inseln des ostindischen Archipels auf Sumatra und Java *Urceola elastica*, die jetzt so viel gesuchte Handelswaare. Nach Brockedon [3]) wächst die *Ficus elastica* auf mehr als 10000 englischen Quadratmeilen in Assam und haben die Urceolarien auf den Inseln eine mindestens ebenso grosse Verbreitung. Dabei soll *Urceola elastica* so schnell wachsen, dass sie in fünf Jahren eine Höhe von 200 Fuss und einen Stammdurchmesser von 20 bis 30 Zoll erreicht. Solche Stämme können jährlich angezapft werden und ohne merkliche Beschädigung 50 bis 60 Pfund Cautschuk liefern. In Brasilien wird der Cautschuk liefernde Baum Seranga genannt, und es sind in der Provinz Para, einem nur kleinen Theile des Amazonengebietes, nach Spruce wenigstens 25000 Indianer mit Einsammeln des Cautschuk beschäftigt. Griffith sah in Assam einen Stamm von *Ficus elastica*, der 74 Fuss Umfang hatte, mit Einschluss der den Hauptstamm umgebenden Luftwurzeln aber 120 Fuss. Die von den Zweigen dieses Baumes überschattete Bodenfläche mass 610 Fuss im Umkreis, seine Höhe war 100 Fuss. Der Wald von Forezepoor, welcher 30 engliche Meilen lang und 8 Meilen breit ist, soll über 43000 Gummibäume enthalten. Von der Blüthezeit an bis zur Vollendung der Reife der Frucht zapft man den Bäumen keinen Saft ab.

In Afrika wird auch Cautschuk gewonnen, die schlechtere Qualität desselben scheint nur in der mangelhaften Weise der Gewinnung zu liegen.

---

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. VI, S. 188. — [2]) Spruce, Journ. de pharm. 1855, p. 336; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 310. — [3]) Roy. Inst. 1851; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 191.

Auch *Castilleja elastica*, *Cecropia peltata*, *Hippomane biglandulosa* und andere mehr werden als Cautschuk liefernde Pflanzen aufgeführt. Ebenso soll der Milchsaft der Papaveraceen, der Euphorbiaceen, des Lattichs, des Löwenzahns u. s. w. Cautschuk enthalten.

Nach Nees v. Esenbeck und Clamor Marquart[1]) enthält nur der Saft im Stamm von *Ficus elastica* wirklichen Cautschuk, Blätter und Zweige aber ein Klebharz, welches sie Viscin nennen. Sie glauben, dass es sich später in Cautschuk verwandle, und vermuthen, dass das Viscin der Stoff sei, den man in den Milchsäften unserer einheimischen Pflanzen Cautschuk zu nennen pflegt.

Der Cautschuk ist keine einfache chemische Verbindung, sondern ein Gemenge verschiedener Substanzen; von den mechanisch beigemengten Unreinigkeiten befreit, hat er nach Faraday und Payen die empirische Zusammensetzung entsprechend der Formel C_8H_7, Soubeiran berechnet aus einer von ihm angestellten Analyse die Formel $C_{12}H_{10}$, welche procentisch nur wenig differirende Zahlen verlangt.

Der Cautschuk wurde erst zu Anfang des 18ten Jahrhunderts in Europa bekannt, 1735 erschien von la Condamine die erste wissenschaftliche Abhandlung darüber[2]). 1751 erhielt die französische Akademie durch Fresneau und 1768 durch Macquer weitere Nachrichten. Später haben Faraday[3]), Bouchardat[4]), Himly[5]), zuletzt Andriani[6]) und Payen sich mit der Untersuchung des Cautschuk beschäftigt[7]).

Die Gewinnung des Cautschuk[8]) aus den genannten Pflanzen ist sehr einfach. Man schneidet die Bäume an mehreren Stellen bis in das Holz an und fängt den ausfliessenden Saft in Erdvertiefungen am Fusse der Bäume auf, welche man mit den grossen Blättern von *Phrynium capitatum* ausgelegt oder aus Thon gebildet hat. Soll der Milchsaft selbst versendet werden, was aber selten geschieht, so schöpft man ihn aus den Sammelgefässen entweder in Glasflaschen oder metallene Gefässe, die dicht verschlossen werden können. Gewöhnlich taucht man getrocknete Thonformen in den Saft, was man etwa alle 5 Minuten wiederholen kann. Wenn auf diese Weise ein genügend dicker Ueberzug gebildet worden, lässt man denselben 1 bis 2 Tage trocknen, und zerschlägt dann die Thonform. Man erhält so die bekannten Cautschukflaschen, auch wohl Schuhe und andere Formen. Durch Erwärmen über einem russenden Feuer beschleunigt man nicht selten das Trocknen. Der ausgeflossene Saft muss in den ersten 24 Stunden zur Verwendung kommen, sonst scheidet sich der Cautschuk. Häufig giesst man auch den Saft nur auf dicke Thonplatten, welche die wässerigen Theile des Saftes aufsaugen, und erhält so dickere oder dünnere mehr oder weniger regelmässige Platten von Cautschuk, welche im Inneren

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 43. — [2]) Trommsdorf 1792, Chem. Annal. v. Crell Bd. I, S. 524; Fourcroy 1795, Annal. de chim. T. XI, p. 225; Roxburgh. 1801, Chem. Annal. v. Crell Bd. II, S. 220. — [3]) Lond. Journ. of Science T. XXI, p. 19. — [4]) Journ. de pharm. T. XXIII, p. 454; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 114; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 40. — [5]) Dissertatio 1835, Göttingen. — [6]) Verhandl. over de Guttapercha en Cautschuk. Utrecht 1850; Ausz. Pharm. Centralbl. 1851, S. 17; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 519. — [7]) S. auch Dingl. polyt. Journ. Bd. XI, S. 128; Bd. XIV, S. 98; Bd. XV, S. 235; Bd. XX, S. 411. — [8]) Coulier, Echo du monde sav. 1842, p. 42; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 240.

häufig weiss erscheinen, sogenanntes Speckgummi (s. unten), was von einem Wassergehalt herrührt. Häufig werden die dünneren Platten auch zusammengerollt in den Handel gebracht. Der Cautschuk von Para kommt meist in fast kugelförmigen Flaschen von verschiedener Wandstärke vor, oft auch in runden Platten, die durch Zusammendrücken von grösseren, wohl 20 bis 25 Centimeter im Durchmesser haltenden Flaschen gebildet wurden, nicht selten in grossen quadratischen Platten von 60 Centimeter Seitenfläche, welche durch Zusammendrücken und nachheriges Aufschneiden von grossen cylindrischen Flaschen entstanden zu sein scheinen. Er pflegt auf den Schnittflächen eine braune bald hellere bald dunklere Farbe zu zeigen.

Der Cautschuk von Cartagena stellt meist grosse oft centnerschwere Klumpen dar, anscheinend durch Zusammenpressen dünner Platten geformt, äusserlich und auf den Schnittflächen fast schwarz.

Der ostindische Cautschuk bildet ein Conglomerat aus helleren und dunkleren röthlich braunen zusammengekneteten Theilen, oft viel Holz und Rindentheile, Steine und andere Unreinigkeiten einschliessend. Er besitzt geringere Elasticität und Festigkeit und wird kaum halb so hoch bezahlt als der Amerikanische.

Wenn der Cautschuk während des Trocknens der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so soll dadurch bisweilen eine sehr nachtheilige Veränderung entstehen, indem er schwarz, schmierig, theerähnlich wird. Dieser Fehler soll namentlich bei dem afrikanischen häufig vorkommen, wesshalb besonders er wenig gesucht ist[1]).

Der Saft ist eine milchweisse Flüssigkeit, was von den darin suspendirten Kügelchen von Cautschuk herrührt. Er reagirt im frischen Zustande sauer, riecht ätherisch. Beim Stehen scheidet sich zuerst eine rahmartige Masse oben ab. Der in verschlossenen Flaschen versandte Saft ist gelblich, dick, riecht säuerlich und faulig und pflegt mit einer dünnen Haut von festem Cautschuk überzogen zu sein; das specif. Gewicht giebt Faraday zu 1,01174 an, und in 100 Thln. fand derselbe 31,7 Cautschuk, 1,9 Pflanzeneiweiss und Spuren von Wachs, 7,13 eines bitteren Stoffes, der in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löslich ist und von salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird, 2,9 einer in Wasser und Alkohol unlöslichen Substanz und 56,3 Thle. Wasser, welches etwas Säure enthält, welche Bleisalz niederschlägt und Eisensalze grün färbt. Erhitzt oder mit Alkohol versetzt, gerinnt der Saft sofort durch Coagulation von Eiweiss. Mit Wasser lässt er sich ohne Veränderung in jedem Verhältniss mischen. Zusatz von Alaunlösung befördert schon in sehr geringer Menge die Scheidung des Saftes. In dünnen Lagen der Luft dargeboten, trocknet er bald ein unter Hinterlassung eines Häutchens von Cautschuk, 45 Proc. seines Gewichtes betragend. Nach Johnson[2]) lässt sich der Saft nur gut verschicken, wenn man ihn längstens 3 Stunden nach seinem Ausfluss aus den Bäumen mit 6 Proc. Aetzammoniak versetzt in luftdicht verschliessbare Flaschen bringt. Nach Armstrong erhält er sich mit soviel Ammoniak versetzt auch lange Zeit unverändert an der Luft.

Andriani hat beobachtet, dass der aus den Verwundungen der

---

[1]) Heeren, Suppl. zu Prechtel's techn. Encycl. Bd. III, S. 6. — [2]) Pract. Mechan. Journ. Octbr. 1853, p. 161; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 156.

Pflanzen ausfliessende Saft um so wasserhaltiger ist, je höher die verletzte Stelle. So enthielt der an der verletzten Endknospe eines 8 Fuss hohen Exemplares von *Ficus elastica* ausfliessende Saft nur 17,7 feste Bestandtheile, der dicht unter der Knospe abgezapfte 20,9 Proc., der aus einem Blattstiele 1 Fuss über dem Boden abgezapfte Saft 25,1 Proc. feste Bestandtheile. In dem Milchsaft der Endknospen fand Andriani 82,3 Proc. Wasser, 9,5 Proc. Cautschuk, 1,6 Proc. in Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Harz, 2,2 Proc. von in Wasser löslicher sich gelb färbender Substanz, welche jedoch kein Pflanzeneiweiss ist, Salze einer organischen Säure mit Magnesia, Kali und Natron als Basen, welche in Wasser schwer löslich, und gemengt mit etwas einer in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether aber unlöslichen Substanz (Zucker?) zusammen 0,36 Proc. betragen.

Um die Cautschuksubstanz rein zu erhalten, verdünnt Faraday den Saft mit seinem vierfachen Volum Wasser, und lässt den Cautschuk sich als Rahm auf der Oberfläche sammeln. Man nimmt letzteren ab, und schüttelt ihn wiederholt mit frischen Mengen Wasser, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Endlich streicht man den Rahm auf eine poröse Substanz, welche das Wasser aufsaugt. Der Cautschuk bildet bald eine weisse undurchsichtige elastische Haut, die nach völligem Austrocknen durchsichtig und farblos wird. Das specif. Gewicht ist 0,925, das von ungereinigtem Flaschengummi 0,9454, von Speckgummi 0,9628, letzteres enthält 18 bis 26 Proc. Wasser und 0,487 Proc. Asche, worin Kalk, Eisen, Spuren von Kali, Magnesia, Kieselerde und Kohlensäure nachgewiesen sind. Payen reinigt den Cautschuk, indem er ihn in dünne Stückchen zerschnitten längere Zeit bei erhöhter Temperatur trocknet, dann mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht wasserfreien Schwefelkohlenstoffs übergiesst. Versetzt man die Masse, wenn sie eine opalisirende gallertartige Beschaffenheit angenommen hat, mit 6 Proc. absolutem Alkohol, so wird die Lösung viel flüssiger und klarer. Giesst man diese klare Lösung in ihr doppeltes Volumen Alkohol, so wird der Cautschuk vollständig gefällt, schliesst zwar viel von dem Schwefelkohlenstoff und Alkohol ein, aber in der abgeschiedenen Flüssigkeit bleibt ein gelbes Harz gelöst, und durch Wiederholung dieser Operation oder dergleichen mit einer Lösung in Chloroform kann der Cautschuk gereinigt werden.

Der gereinigte Cautschuk stellt eine durchsichtig farblose Masse dar. Der über Feuer getrocknete Flaschencautschuk ist durch Russ schwarz gefärbt, wenig Wasser enthaltend, wenn er in seinem Innern keine helle Stellen zeigt, in der gewöhnlichen Temperatur sehr zähe und dehnbar. Der Speckgummi, welcher viel Wasser enthält, ist härter, minder dehnbar, verliert das Wasser in dünne Scheiben geschnitten beim Erwärmen leicht, und ist dann dem vorhergehenden gleich zähe, seine Farbe geht dadurch ins Bräunliche über.

Der Cautschuk ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und elastisch, die ganz reinen Oberflächen oder frischen Schnittflächen hängen, wenn man sie nur etwas an einander drückt, sehr fest zusammen. Sobald man ihn aber unter 0°C. abkühlt, wird er härter, weniger biegsam, haftet nicht mehr mit den Schnittflächen zusammen und lässt sich nur wenig dehnen. Diese Eigenschaften behält er bei, auch wenn er wieder in eine Temperatur von 15° bis 20°C. versetzt wird. Bei dem Erkalten zieht

er sich bedeutend zusammen; bewirkt man aber die Abkühlung während er sich ausgespannt befindet, so behält er, auch wenn er nachher wieder bis 20⁰C. erwärmt wird, seine Dimensionen bei, steigert man aber die Temperatur auf 35⁰ bis 40⁰C., so geht er wieder in den weichen Zustand über und erlangt seine volle Elasticität; durch Verbindung mit Schwefel wird ihm die Eigenschaft ertheilt, bei fast allen Temperaturen gleiche Elasticität zu zeigen, (s. unter Cautschuk, vulcanisirter). Beim Ausziehen nimmt er eine faserige Structur an und erscheint perlfarben. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität[1]).

Payen[2]) fand, dass dünne Scheibchen von Cautschuk unter dem Mikroskop stets eine Menge von Poren erkennen lassen, welche mit einander in Verbindung stehen und sich unter dem capillaren Einfluss selbst solcher Flüssigkeiten, welche die Substanz nicht lösen, ausdehnen. So nahmen dünne Scheiben von Cautschuk in kaltem Wasser liegend in 30 Tagen 18 bis 20 Proc. davon auf und ihre Länge nahm dadurch um 5 Proc., ihr Volumen um 15 Proc. zu. Diese Wasseraufnahme verhindert sowohl die Dehnbarkeit wie die Löslichkeit des Cautschuks in seinen Lösungsmitteln. Alkohol durchdringt den Cautschuk ebenso, besonders bei einer Temperatur von 78⁰C. und vermehrt seine Länge um 4,6 Proc., sein Volumen um 9,4 Proc. Das Gewicht hatte um 18,6 Proc. zugenommen, obwohl von dem öfters erwärmten Alkohol 2,1 Proc. einer schmelzbaren gelben Substanz ausgezogen worden war.

Aether, Chloroform, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff dringen rasch in die Poren des Cautschuks ein, schwellen ihn stark auf, lösen ihn aber nicht vollständig. Wendet man eine grosse Menge dieser Flüssigkeit an, indem man öfter neue Mengen desselben aufgiesst, jedoch ohne umzurühren, so kann man dadurch die löslichen von den nur stark aufgequollenen Bestandtheilen trennen. Je nach der Sorte Cautschuk und nach der Natur des Lösungsmittels werden 30 bis 70 Proc. wirklich gelöst. So löst Aether 66 Proc., Terpentinöl 49 Proc. wirklich auf. Nach dem Verdampfen der Lösung bleibt eine Substanz zurück, welche nur wenig gefärbt, weniger zäh, minder elastisch und weicher ist, als der ungelöste aufgequollene Rückstand, der beim Verdampfen der Flüssigkeit eine weniger adhäsive zähere fast allen Farbstoff enthaltende Substanz darstellt. Ausser diesen beiden die Hauptmasse darstellenden Bestandtheilen findet man noch ein ätherisches Oel darin, welchem frisches Cautschuk seinen Geruch verdankt. Wenn man Terpentinöldämpfe durch Cautschukschnitzel streichen lässt und die gut condensirte Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt, so destillirt das ätherische Cautschuköl ab. Alkohol löst beim Kochen daraus eine wachsähnliche gelbe Materie auf; ein braungelber Farbstoff ertheilt dem Cautschuk seine Farbe, und eine stickstoffhaltige Substanz, welche in Wasser und Alkohol löslich ist, findet sich eingemengt.

Zu technischen Zwecken hat man vielerlei Lösungsmittel vorgeschlagen, bei allen ist besonders auf möglichstes Freisein von Wasser zu sehen. Aus demselben Grunde ist es anzurathen, den zerschnittenen Cautschuk längere Zeit in der Wärme zu trocknen. Ein vorläufi-

---

[1]) Rutter, Elektr. Eigenschaften, Dingl. polyt. Journ. Bd. L, S. 43.
[2]) Compt. rend. 1852, T. I; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 383.

ges Auskochen desselben mit einer Sodalösung[1]) oder mit ätzender Natronlauge[2]) und nachheriges sorgfältiges Waschen und Trocknen verbessert die Lösungen. Als bestes Lösungsmittel ist wasserfreier Schwefelkohlenstoff[3]) zu betrachten. Aether[4]) ist im wasserfreien Zustande ein gutes aber kostspieliges und wegen zu grosser Flüchtigkeit nicht bequemes Lösungsmittel. Chloroform löst den Cautschuk so leicht wie Schwefelkohlenstoff. Die rectificirten Destillationsproducte des Cautschuks[5]), die leichten Oele des Steinkohlentheers[6]), Steinöl[7]), rectificirtes von allem Harz befreites Terpentinöl[8]), die leichten Harzöle, Lavendelöl u. s. w. sind alle mehr oder minder brauchbar zur Auflösung des Cautschuks[9]), auch in fetten Oelen ist derselbe beim Erhitzen etwas löslich.

Dass der Cautschuk in Leinöl und Lavendelöl, wie Booth, Achard und Ure angegeben haben, nicht löslich sei, ist höchstens für einzelne Sorten wahr, in der Regel löst sich Cautschuk in Lavendelöl, welches wasserfrei und frisch destillirt ist, eben so gut wie in Terpentinöl; Leinöl verhält sich dagegen wie andere fette Oele, welche nur eine geringe Menge in der Hitze aufnehmen.

Verschiedene Sorten von Cautschuk verhalten sich nicht ganz gleich gegen die Lösungsmittel; manche Sorten sind selbst in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff nur schwer löslich. Wassergehalt des Cautschuks ist bisweilen die Ursache.

Nach Sumers soll Cautschuk, welcher einige Monate mit starkem Aetzammoniak übergossen stehen gelassen wird, sich darin lösen. Wenn aus der abgegossenen Lösung sich das Ammoniak verflüchtigt, so soll sich der Cautschuk in emulsionartigem Zustand ausscheiden und bei der Verdampfung des Wassers wie aus dem natürlichen Saft als reiner Cautschuk zurückbleiben[10]).

Von verdünnten Säuren wird der Cautschuk nur wenig angegriffen, von concentrirter Salzsäure und salzsaurem Gas nur langsam verändert. Auch concentrirte Schwefelsäure wirkt nur allmälig darauf ein, beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure, und der Cautschuk verwandelt sich in eine terpentinartige Masse. Rauchende Salpetersäure aber zersetzt ihn unter Entwickelung von Stickoxydgas sehr energisch. Wasser schlägt aus der salpetersauren Flüssigkeit in Alkohol, Säuren und Alkalien lösliche Flocken nieder, welche sich jedoch nicht in ätherischen Oelen lösen; auf 100° C. erhitzt verbrennt diese Substanz. Selbst sehr concentrirte Lösungen kaustischer Alkalien lösen auch beim Kochen den Cautschuk nicht auf.

Chlorgas, Ammoniakgas, Kieselfluorwasserstoffgas wirken nur sehr langsam auf Cautschuk, aber salpetrigsaures Gas zerstört ihn schnell. Allen diesen Einwirkungen so wie allen oben genannten Lösungsmit-

---

[1]) Gidley u. Christopher, Polyt. Centralbl. 1857, S. 894. — [2]) Johnson, Polyt. Centralbl. 1856, S. 1278. — [3]) Württemb. Gewerbbl. 1859, S. 386; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 160. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXXV, S. 325. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LV, S. 118; Bd. LXV, S. 216; Bd. LXVI, S. 222. — [6]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXVII, S. 393. — [7]) Martini, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 467. — [8]) Newton, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 209. [9]) S. auch Dingl. polyt. Journ. Bd. LVI, S. 288; Bd. LVIII, S. 436; Bd. LXIV, S. 381; Bd. LXV, S. 156; Bd. LXXV, S. 490; Bd. XCVIII, S. 412. — [10]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXIV, S. 77; Bd. LXIX, S. 158.

teln widersteht der mit Schwefel verbundene oder vulcanisirter Cautschuk (s. unten S. 847) weit besser als der natürliche.

Erwärmt man Cautschuk, so wird er immer weicher und gelangt bei 120° C. zum Schmelzen. Einmal geschmolzen, verträgt er eine weit höhere Temperatur ohne sich zu zersetzen, er bleibt aber nach dem Erkalten schmierig, klebrig und halbflüssig. Seine Zusammensetzung ist dadurch nicht verändert, und in ganz dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, wird er nach Jahresfrist wieder trocken und dehnbar. Stärker erhitzt, bis über 200° C., beginnt er zu rauchen und geht in eine schmierige nicht mehr trocknende Masse über. Dieselbe wird empfohlen, um Eisen und Stahl damit zu bestreichen, welche man gegen Rost schützen will[1]). Vermischt man ihn in diesem Zustande mit seinem halben Gewicht zu Staub gelöschtem Kalk, so erhält man einen sehr zähen nicht erhärtenden Kitt, der sich vortrefflich zum luftdichten Auflegen von Glasplatten auf Gläser mit abgeschliffenem Rande, wie solche für anatomische Präparate gebräuchlich sind, eignet, weil dieselben auch nach Jahren noch leicht zu öffnen sind. Soll der Kitt allmälig trocknen, so versetzt man ihn mit noch eben so viel Mennige als man Kalk angewandt hat. Der sich beim Erhitzen von Cautschuk entwickelnde Rauch riecht sehr stark und eigenthümlich, lässt sich entzünden und brennt mit heller aber stark russender Flamme.

Durch Erhitzen des Cautschuks in einer Retorte gewinnt man ein Brandöl, das Cautschuköl oder Cautschucin[2]), welches als vortreffliches Lösungsmittel für Cautschuk und andere Harze empfohlen wird. Bernard[3]) scheint 1833 dies zuerst dargestellt zu haben. Man erleichtert die regelmässige Destillation, wenn man 2 Thle. Cautschuk, mit 1 Thl. des Destillates einer früheren Operation vermischt, erhitzt; bei 315° C. ist alles überdestillirt bis auf einen kleinen Rest Kohle. Durch mehrfache Rectification erhält man ein farbloses Oel von 0,67 bis 0,68 specif. Gewicht. Der sehr starke Geruch des Oels soll verschwinden, wenn man es mit etwas Königswasser oder Chlorgas behandelt. Faraday, Tromsdorff[4]), Gregory[5]), Dalton[6]), Himly und Bouchardat[7]) haben diese Destillationsproducte mit abweichenden Resultaten untersucht.

Bei dem Erwärmen von gewöhnlichem Cautschuk entweicht zuerst Wasser, welches aber auch schon durch Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann, dann zersetzen sich die beigemengten Substanzen, Eiweiss u. s. w., während der Cautschuk unzersetzt schmilzt. Es geht Ammoniak, eine der Brenzschleimsäure ähnliche Säure über und ein sehr flüchtiges Oel, welches sehr unangenehm riecht, sich mit Säuren zu verbinden und aus dieser Verbindung durch Alkalien wieder abgeschieden zu werden scheint. Sobald diese Producte übergegangen, wechselt man die Vorlage und erhitzt stärker. Sowie

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. VII, S. 475 u. Bd. LI, S. 76. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LV, S. 118. — [3]) Muspratt Chem., bearb. v. Stohmann, Braunschwg. 1856, Bd. 1, S. 965. — [4]) Rep. d. Pharm. Bd. LIII, S. 145. — [5]) Lond. and Edinb. ph. Mag. [3.] T. LV, p. 322; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 387; ferner Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVI, S. 61; u. Dingl. polyt. Journ. Bd. LXIII, S. 144. — [6]) Lond. and Edinb. ph. Mag. [3.] T. LVI, p. 479; Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 121; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXV, S. 216. — [7]) Journ. de Pharm. T. XXIII, p. 457; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 30; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 114; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXVI, S. 222.

der Cautschuk zu kochen und sich zu zersetzen beginnt, erhitzt man nicht mehr; es destillirt zuerst farbloses, dann braunes, und zuletzt dickes schwarzes Oel über, welche zusammen $^9/_{10}$ des angewendeten trockenen Cautschuks betragen.

Durch mehrfach fractionirte Destillation erhielt Himly ein bei 33° C. siedendes Oel, dem er den Namen Faradayin beilegte. Es hat ein specif. Gewicht von 0,654. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe ohne Entwickelung von schwefliger Säure aufgenommen. Nach Liebig wird aus dieser Lösung durch Wasser ein farbloses Oel abgeschieden, welches bei 220° C. kocht. Gregory fand dieses wie das flüchtigere Oel von der Zusammensetzung Cn Hn. Chlor und Brom vereinigen sich mit dem Oele zu braunen Flüssigkeiten.

Das bei mehr als 96° C. übergehende Oel ist ebenfalls ein Gemisch, woraus Kalihydrat Kreosot auszieht, verdünnte Schwefelsäure ein braunes Harz ausscheidet und den Geruch aufhebt.

Himly giebt an, dass die Oele um so mehr Kohlenstoff enthalten, bei je höherer Temperatur sie flüchtig sind.

Das zwischen 140° und 280° C. übergehende Destillat wird mit Schwefelsäure, welche mit ihrem achtfachen Gewicht Wasser verdünnt wurde, so oft geschüttelt, als sie sich noch gelb färbt, dann wird das Oel mit Kalilösung von dem Säurerückhalt befreit, wobei sein Geruch angenehmer wird. Man destillirt es dann mit Wasser, und rectificirt darauf das durch Chlorcalcium getrocknete Oel, indem man nur das zwischen 160° und 170° C. Uebergehende auffängt. Bei wiederholter Fractionirung gewinnt man ein zwischen 166° und 171° C. siedendes Oel, dieses sättigt man mit trockenem Salzsäuregas, lässt eine harzartige braune Substanz sich abscheiden, löst das abgegossene braune Oel in Alkohol, fällt es daraus durch Wasser, trocknet es durch Chlorcalcium, destillirt es einige Male über kaustischen Baryt, dann über Kalium, und erhält so ein bei 171° C. siedendes farbloses Oel, das Cautschin von Himly = $C_{20}H_{16}$. Es riecht dem Citronenöl ähnlich, schmeckt brennend aromatisch, hat bei 16° C. ein specif. Gewicht von 0,8423, es erstarrt nicht bei — 39° C. Es hinterlässt beim Verdunsten einen schwachen Fleck auf Papier, löst sich sehr wenig in Wasser, nimmt aber selbst ziemlich viel Wasser in der Kälte auf, wodurch es beim Erwärmen trübe wird. Absoluter Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Oele mengen sich damit in allen Verhältnissen. An der Luft verharzt es allmälig. Es soll sein 45faches Vol. Sauerstoffgas dabei aufnehmen, und soll das doppelte Vol. Wasserstoff, das 8fache Vol. Stickstoff, das 11fache Vol. Kohlensäure absorbiren können, durch concentrirte Salpetersäure und salpetrige Säure in ein gelbes Harz verwandelt werden, mit Chlor, Jod und Brom sich zu öligen Flüssigkeiten verbinden.

Das Cautschin verbindet sich nach Gerhardt mit Salzsäure zu $C_{20}H_{16} . HCl$, einer braunen widrig gewürzhaft nach Thymian riechenden Flüssigkeit, von 0,95 specif. Gewicht bei 15° C., von mildem aber widrigem Geschmack; die Verbindung löst sich in Alkohol oder Aether, wird durch Wasser wieder abgeschieden; beim Destilliren entwickelt sich Salzsäure; Vitriolöl entwickelt daraus Salzsäure; Chlor oder Brom scheiden Salzsäure ab, indem sich Chlor- oder Brom-Caut-

schin bildet. Durch Erhitzen mit Kalihydrat wird das salzsaure Cautschin zersetzt, nicht durch wässriges Kali.

Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich mit Cautschin zu einer schmierigen Masse, die sich in Wasser löst und bei Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz liefert. Durch doppelte Zersetzung damit dargestellte Salze mit anderen Basen waren alle löslich und unkrystallisirbar. In concentrirter Schwefelsäure löst sich viel Cautschin auf und schwärzt sich allmälig; bei ruhigem Stehen scheidet sich ein farbloses wie Steinöl riechendes bei 203° C. siedendes Oel von 0,86 specif. Gewicht ab; aus der Säure kann ein dem Rosmarin ähnlich riechendes Oel durch Verdünnung derselben mit Wasser erhalten werden.

Bei Einwirkung von Chlorgas, Gold- oder Platinchlorid auf Cautschin bildet sich Chlorcautschin; man wäscht das Oel dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron, zuletzt mit Wasser. Das Chlorcautschin ist wasserhell, dickflüssig, riecht eigenthümlich ätherisch, schmeckt scharf brennend; sein specif. Gewicht = 1,43. Es ist neutral, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether, löst sich auch unverändert in heisser Salpetersäure oder Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert ab. Beim Erhitzen für sich, sowie bei längerem Kochen mit Schwefelsäure oder bei der Destillation über Alkalien wird es zersetzt (Himly).

Bouchardat destillirte Cautschuk, condensirte auf je 1000 Grm. angewandte Substanz etwa 880 Grm. der Destillationsproducte durch Wasser und liess den Rest der unverdichteten Dämpfe durch Kältemischungen abkühlen, wodurch er noch etwa 60 Grm. einer blassgelben Flüssigkeit erhielt, welche schon wenig über 0° C. rasch verdampft, bei — 20° C. zum Theil krystallisirt, zum Theil aber noch bei — 40° C. flüssig bleibt. Bei 0° C. kann man ein klares dünnflüssiges Liquidum abdestilliren, welches bei — 4° C. 0,63 specif. Gewicht hat, in Wasser nicht löslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether mischt. Es scheint Valylen (s. d. Art. Kohlenwasserstoffe, Bd. IV, S. 570) zu sein.

Lässt man dieses leicht flüchtige Oel an der Luft verdunsten, so scheiden sich durch die entstehende Kälte feine weisse Krystallnadeln eines Kohlenwasserstoffs Cn Hn aus, die bei — 10° C. zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzen, welche bei — 2° C. ein specif. Gewicht von 0,65 zeigt, bei 14,5° C. siedet, in Wasser unlöslich, sehr löslich in Alkohol und Aether ist, und beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure geschwärzt wird. Bouchardat hat dieselbe Cautschen genannt. Es wird auch erhalten, wenn man die flüchtigsten rohen Destillationsproducte rectificirt, und das zwischen + 10° und 18° C. Uebergehende allein auffängt. Der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher klar gelb, von etwas empyreumatischem Geruch, öliger Consistenz ist, destillirt erst bei 315° C., erstarrt aber selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht. Dies Oel, auch von der Formel Cn Hn, nennt Bouchardat Heveen, sein specif. Gewicht bei 21° C. ist 0,921. Mit Aether und Alkohol ist es mischbar, es absorbirt rasch Chlor und gesteht damit zu einer wachsähnlichen Masse.

Nach mehrmaliger Behandlung des Heveen mit concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge erhält man eine klare ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkte von 228° C., welche süsslich und angenehmer als das Heveen riecht, und viel Aehnlichkeit mit Eupion hat.

Der Cautschuk findet seiner elastischen Beschaffenheit und Weichheit wegen, sowie da er durch Wasser und manche andere Lösungsmittel nicht merkbar verändert wird, vielfache Anwendung. Seine mechanische Verarbeitung ist so merkwürdig, dass sie einiger Erwähnung verdient. Der rohe Cautschuk ist zu unrein und wird in zu kleinen und unregelmässigen Stücken in den Handel gebracht, als dass daraus Platten oder Gegenstände anderer Form, Kugeln, Prismen, Schnüre gefertigt werden könnten. Um ihn zu reinigen und in grosse balkenähnliche Blöcke von ungefähr 1 Quadratfuss Querschnitt und 8 bis 10 Fuss Länge zu erhalten, woraus nachher alle Gegenstände geformt werden, verfährt man folgendermaassen: Die rohen Cautschukflaschen und Blöcke werden in Scheiben geschnitten und diese wieder in schmale Streifen, welche man in Wasser von 27° C. sorgfältig wäscht, bei 32° C. vollkommen trocknet und nun in Mengen von ungefähr 30 Pfund in einen starken horizontal liegenden eisernen Cylinder bringt, worin sich eine schmiedeeiserne Welle befindet, welche mit zolllangen Bolzen oder Zähnen versehen und so stark ist, dass etwa nur 3 Zoll Raum zwischen ihr und den inneren Cylinderwänden bleibt. Der Achse wird eine Schnelligkeit von 60 bis 100 Umdrehungen in der Minute gegeben. Der Cautschuk backt bald zusammen, adhärirt durch Reibung an den Cylinderwänden so stark, dass er sich nur einmal dreht, während die Achse 30 bis 40mal umläuft und die Zähne derselben ihn zerreissen, kneten und erwärmen. Es ist dazu eine mechanische Kraft, welche der von 5 bis 6 Pferdekraft gleichkommt, erforderlich. Die untere Hälfte des Cylinders ist von einem dampfdichten Gehäuse umgeben, um ihn durch Dampf erwärmen zu können. Die obere Hälfte lässt sich wegnehmen, um nach hinreichendem, in etwa 10 Minuten bewirktem Durchkneten die nun innig zusammenhängende cylindrische Cautschukmasse herausnehmen zu können. Diese verbessert sich wesentlich, wenn sie mehrere Monate abwechselnd einer etwas erhöhten Temperatur und längere Zeit der Kälte ausgesetzt wird. Indem man dann mehrere solcher Cautschukwalzen auf ungefähr 40° C. erwärmt, in ein aus vier 10 Fuss langen, 1 Fuss breiten, 2 Zoll dicken gusseisernen Platten gebildetes hohles Prisma oder einen solchen Kasten einlegt, die Endplatten, welche in das Prisma hinein passen, auflegt und sie mit Hülfe einer hydraulischen Presse, unter Anwendung von circa 200000 Pfd. Druck, einander nähert, während man obige Temperatur erhält, dann aber 6 bis 8 Tage gepresst stehen lässt, so schweissen die einzelnen Cautschukstückchen zusammen und man erhält ein vollkommen homogenes Prisma aus Cautschuk, welches ebenfalls durch längeres abwechselndes Lagern im Keller und in der Sommerwärme an Güte gewinnt. Sollen aus solchen Prismen dünne Blätter geschnitten werden, so klebt man jene auf einem horizontalen verschiebbaren Schlitten fest und zerschneidet sie mit Hülfe einer dünnen in der Minute 800 bis 900 horizontale Hin- und Herbewegungen machende Messerklinge, auf welche fortwährend ein dünner Wasserstrahl geleitet wird, wie Holz zu Fournieren. Aus diesen Blättern lassen sich hohle Gegenstände von beliebiger Form leicht fertigen, indem man die zu vereinigenden Ränder schief abschneidet und die frischen Schnittflächen an einander drückt. Schlägt man daraus Scheiben aus, so lassen sich aus diesen mit Hülfe der Kreisscheeren Spirale schneiden, die als Fäden und Schnüre Verwendung finden.

Man benutzt auch wohl Walzwerke, noch besser „Holländer“ zur Reinigung von rohem Cautschuk[1]).

Der auf eine oder die andere Weise gereinigte und getrocknete Rohstoff wird zwischen Walzen, welche hohl sind und mit Dampf auf 70° C. geheizt werden, zusammengedrückt, erweicht, zu einer Masse vereinigt und zu Tafeln geformt. Diese schlägt man wieder zusammen und lässt sie so oft durch die heissen Walzen gehen, bis eine ganz gleichmässige Masse entstanden ist. Man stellt nur Platten von circa 3 Millimeter Stärke dar; will man dickere haben, so legt man zwei aufeinander, welche sich vollständig vereinigen, wenn man dafür sorgt, dass alle Luft dazwischen entfernt wird; man lässt mit dem Cautschuk eine glatte Zinktafel durch die Walzen gehen, legt diese mit dem Cautschuk auf den Tisch, darauf eine zweite Zinktafel mit dem zweiten Cautschukblatt jedoch so, dass ein Streifen des unteren Cautschukblattes vorsteht, zieht dann das obere Cautschukblatt so weit vor, dass es an dem vorstehenden Rand des unteren angedrückt werden kann, dann zieht man die zwischen beiden liegende Zinkplatte heraus und walzt langsam mit einer leichten Zinkwalze über die Cautschukblätter, wobei sie sich vollständig vereinigen, indem die Walze die Luft vor sich her wegschiebt.

Schon das Hindurchgehen dünner glatter Zinkbleche mit dem Cautschuk gestattet regelmässig geformte glatte Platten zu erhalten. Rascher und vollkommner gelingt dies, wenn das Cautschukblatt zwischen zwei Walzen zu der geeigneten Dünne geformt, dann aber noch zwischen einer dritten und einer vierten sehr glatten Walze hindurch geführt wird, welche nicht merklich dichter stehen als die ersten. Durch die letzte Walzenöffnung lässt man ein glattes Zinkblech mit durchlaufen, worauf dann die weiche Platte bis zum Erkalten liegen bleibt. Bei langen Platten lässt man einen nassgemachten Leinwandstreifen mit durchlaufen, verliert aber dadurch auf einer Seite die Glätte vollständig.

Bisweilen werden Cautschukblätter auch so dargestellt, das dickere Massen, welche bis zu 40° C. erwärmt sind, öfters zwischen Walzen passiren, welche auf 80° C. erhitzt sind.

Die auf beiden Seiten mit Gewebe bezogenen wasserdichten Zeuge erhält man, indem man das eben erzeugte noch warme Cautschukblatt zwischen zwei Geweben durch heisse Walzen passiren lässt. Die leichteren Zeuge pflegen dagegen so dargestellt zu werden, dass man den Cautschuk in Steinkohlentheeröl zu einer sehr steifen Consistenz auflöst und diesen auf dieselbe Art, wie die Apotheker die Heftpflaster zu streichen pflegen, auf das eine Gewebe aufträgt, indem man letzteres unter einem aus zwei breiten eisernen Linealen gebildeten Kasten, der mit der Cautschukmasse gefüllt ist, wegzieht, dieselbe Operation mit einem zweiten Gewebe vornimmt, nur mit dem Unterschiede, dass man flüssigere Cautschuklösung wählt und diesslbe dünner aufträgt. Dann werden beide Zeuge mit der bestrichenen Seite aufeinander gelegt und zwischen Walzen zusammengepresst. Das Trocknen findet in Räumen statt, durch welche fortwährend Wasserdämpfe streichen.

Gérard[2]) zu Grenelle verfertigt sehr schöne Cautschukfäden, in-

---

[1]) Beschreibung u. Abbildung dieser Maschinen s. Prechtel's Encycl. Suppl.-Bd. III, S. 12 ff. — [2]) Compt. rend. 1852. Nr. 1; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 387.

dem er den Cautschuk in Schwefelkohlenstoff aufquellen lässt, dem 5 Proc. Alkohol von 85 Proc. zugesetzt worden sind. Der Cautschuk quillt darin wohl auf, behält aber in Folge des Wassergehaltes des Lösungsmittels mehr Zusammenhang, so dass er gut durch ein Zieheisen gezogen werden kann. Zur Darstellung sehr feiner Fäden benutzt dieser Fabrikant die merkwürdige Eigenschaft des Cautschuks, dass derselbe zu seiner sechsfachen Länge ausgedehnt und, bis zu 100° C. erwärmt, bleibend die Länge beibehält, welche ihm durch die Spannung ertheilt wurde. Ein so erhaltener Faden ist zur Wiederholung derselben Operation nach dem Erkalten völlig geeignet. Wird das Verfahren mit demselben Faden 6mal vorgenommen, so erhält man eine Verlängerung im Verhältniss von 1 : 46656 ($= 6^6$) und natürlich eine entsprechende Verminderung des Durchmessers. Gewöhnlich werden die Fäden nur durch Zerschneiden von runden dünnen Cautschukplatten in einer Spirallinie dargestellt[1]).

Ueber die Anwendung zu Oelen und Firnissen, s. dies. Art. Einige Procente Cautschuk in Rüböl aufgelöst, machen dieses zur Schmiere von Maschinen sehr geeignet, da dieselbe bei fast allen Temperaturen flüssig bleibt, und sich nicht so leicht als reines Oel aus den Lagern wegdrängt[2]). *V.*

Cautschuk vulkanisirter, Geschwefelter Cautschuk. Der Cautschuk nimmt unter Umständen Schwefel auf und verändert dabei seine Eigenschaften in der Weise, dass er für Temperaturunterschiede, welche zwischen der grössten Kälte und der höchsten Hitze unserer Atmosphäre liegen, nicht mehr empfindlich erscheint, weder hart noch übermässig weich wird, selbst wenn die Temperatur 100° C. übersteigt. Er ist dann in seinen sonstigen Lösungsmitteln gar nicht mehr oder doch sehr schwierig löslich, wird von Säuren und anderen Substanzen, wie Chlor, noch weit weniger leicht verändert, und zeigt eine fast stets gleiche Elasticität.

Schon 1832 hat Lüdersdorff[3]) darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das Terpentinöl, worin man Cautschuk auflösen wolle, zuerst mit etwa 3 Proc. Schwefel erhitze, und das erkaltete Oel, welches nicht allen Schwefel gelöst behält, zur Auflösung des Cautschuks benutze, beim Verdampfen der Lösung das Cautschuk trocken, nicht klebrig zurückbleibe. 1843 erhielt Hancock[4]) ein Patent darauf, Cautschuk mit Schwefel zu verbinden, durch Eintauchen in den geschmolzenen Schwefel und Erhitzen auf 140° bis 150° C. Diese Methode findet wohl nirgends mehr Anwendung. Er erwähnt dabei schon, dass, wenn man zu lange erhitze, der Cautschuk schwarz werde, alle Elasticität verliere und eine hornartige Beschaffenheit annehme. Erst später hat Goodyear diesen letzteren gehärteten Cautschuk (*C. durci*) zu einer weit ausgedehnten Verwendung gebracht. Auch bemerkt Hancock schon, dass man Auflösungen von Cautschuk nur Schwefel einzuverleiben, sie dann trocknen, und endlich, wenn man damit Zeuge oder dergleichen in dünner Lage überzogen habe, sie nur der Einwirkung hoch gespannter Dämpfe auszusetzen brauche, um die

---

[1]) Ueber die Darstellung von den zahlreichen anderen Gegenständen aus Cautschuk s. Prechtl Encyclop. Suppl. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 322; Bd. CXVII, S. 147. — [3]) Das Auflösen u. Wiederherstellen des Federharzes, Berlin 1832. — [4]) Journ. of arts 1845, p. 178; Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVII, S. 146.

Verwandlung des Cautschuks in geschwefelten zu bewirken. Ebenso unterlässt er nicht anzuführen, dass man den überschüssigen Schwefel durch Lösungsmittel, namentlich erwärmte kaustische alkalische Laugen[1]), entfernen und die Qualität des Fabrikates dadurch verbessern könne.

Bei dem Eintauchen in den bei 115° C. geschmolzenen Schwefel nehmen die Cautschukplatten 12 bis 15 Proc. Schwefel in 10 bis 15 Minuten auf, sie können dann in den Mischungsapparaten, die oben (S. 843 ff.) beschrieben wurden, in eine homogene weiche Masse verwandelt, ausgewalzt, zwischen Zeuge gepresst u. s. w. werden. Durch Erhitzen der Gegenstände auf 160° C. oder durch längeres Erhitzen auf 130° C. und darüber erlangt der Cautschuk die bezeichneten Eigenschaften. Lässt man den Cautschuk längere Zeit bei 150° bis 160° C. im Schwefel, so wird er ganz schwarz, es beginnt sich Schwefelwasserstoff zu entwickeln, es werden bis 48 Proc. Schwefel aufgenommen und eine harte Masse von viel Zähigkeit erhalten.

Die gewöhnlichste Art vulkanisirten Cautschuk zu bereiten besteht darin, dass man demselben 6 bis 12 Proc. Schwefelblumen durch Kneten beimischt, aus dieser Masse Platten und aus diesen, die gewünschten Gegenstände formt, sie dann je nach der Dicke längere Zeit einer schwächeren 120° C. nicht viel übersteigenden, oder kürzere Zeit einer 150° C. erreichenden Temperatur aussetzt. Jedenfalls muss das Erwärmen so lange andauern, dass die Temperatur auch im Inneren der Gegenstände nicht unter 115° C. bleibt, und zwar mindestens auch dort eine Stunde lang, da offenbar die Vereinigung von Schwefel und Cautschuk bei so niedriger Temperatur nicht schnell vor sich geht.

Um dem Product eine schwarze Farbe zu ertheilen, knetet man mit dem Schwefel häufig Kienruss ein.

Statt Schwefel allein, wendet man auch häufig zugleich andere Substanzen, z. B. 7 Thle. Schwefelblumen und 5 Thle. Bleiweiss oder künstlich dargestelltes Schwefelblei[2]) oder 5 bis 15 Proc. Mineralkermes[3]) an.

Die Erhitzung geschieht entweder im Luftbade in gemauerten Kammern, deren Boden von Eisenplatten gebildet wird, unter denen man heizt, oder besser in überhitztem Wasserdampf, oder gewöhnlich in Dampfkesseln, in welche man Dampf von 5 Atmosphären Spannung eintreten lässt, welcher eine Temperatur bis zu 153° C. erzeugen kann. Die Kessel sind zur bequemeren Einbringung der zu vulkanisirenden Gegenstände besonders eingerichtet. Die Masse erweicht bei den nöthigen Temperaturen so stark, dass sie freiliegend die Form verlieren würde.

Pitmann[4]) lässt die zu vulkanisirenden Gegenstände in Metallbäder legen, die in bedeckten eisernen Kesseln geschmolzen werden. Zuerst giebt er nur 100° C., wozu er ein Metallbad aus 50 Thln. Wismuth, 31 Thln. Blei, 19 Thln. Zinn benutzt, welches schon bei 95° C. schmilzt. Man steigert die Temperatur dann langsam bis auf 110° C., später auf 130° C. und wenn nöthig höher und erhält sie auf

---

[1]) Johnson, Journ. of arts 1857, p. 213; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 90. — [2]) Lond. Journ. of arts 1847, p. 123; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVII, S. 169. — [3]) Lond. Journ. of arts 1850; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 304. — [4]) Lond. Journ. of arts. Aug. 1860, p. 90; Polyt. Centralbl. 1860, S. 1423.

dem geeigneten Grade 2 bis 4 Stunden. Für die höheren Temperaturen kann man an Zinn und Blei reichere Legirungen anwenden.

Jedenfalls ist es richtig, dickere Gegenstände nur länger, aber nicht stärker zu erwärmen als dünnere. Zwar nimmt der Cautschuk bei längerem und stärkerem Erhitzen mehr Schwefel auf, es ist aber nicht nöthig, dass er mehr als einige Procente Schwefel enthalte, um ihm alle Eigenschaften des gut vulkanisirten Cautschuks zu geben. Bei rasch gesteigerter Temperatur und besonders über 135° C. wird die Masse ganz hart (s. S. 851). Was der Grund, dass anfangs gut vulkanisirt erscheinende Gegenstände beim Liegen nicht selten mit der Zeit von der Aussenfläche beginnend hart und spröde werden, ist nicht genügend ermittelt.

Ein anderes Verfahren der Schweflung soll darin bestehen, dass man Schwefeldämpfe entwickelt[1]) und diese mit überhitztem Wasserdampf in den Knetapparat treibt, es findet die Schweflung dann leicht statt. Das Patent von Westhead[2]), wonach schwefligsaure Dämpfe ein Vulkanisiren bewirken sollen, ist offenbar ein Irrthum.

Parkes[3]) hat später eine ganz andere Methode der Vulkanisirung gelehrt, welche man die kalte nennen kann; die Engländer bezeichnen das Product als *converted rubber*. Parkes macht nämlich die Cylinder, Kugeln, Gefässe u. s. w. von gewöhnlichem Cautschuk fertig und taucht sie in recht reinem und trockenem Zustande in eine Mischung von 1 Thl. Halbchlorschwefel mit 40 Thln. wasserfreien Schwefelkohlenstoff eine Minute lang ein, und trocknet sie dann rasch in einem warmen Luftstrom. Besser soll es, nach Gérard, sein, sie in lauwarmem Wasser rasch abzuspülen, so wie man die Gegenstände aus der schwefelhaltigen Flüssigkeit nimmt, und sie nachher zu trocknen. Dieses Verfahren macht es wenigstens, wie eigene Versuche gezeigt haben, sehr leicht, zu verhüten, dass zu viel Schwefel von der Oberfläche aufgenommen und dadurch eine Sprödigkeit erzeugt werde, welche die Gegenstände vollkommen unbrauchbar macht, was bei einigermaassen dickeren Platten, die mehrmals eingetaucht und getrocknet werden müssen, um den Zweck der Vulkanisirung zu erreichen, sonst für einen Ungeübten mindestens sehr schwer wird. Bei sehr dünnen Platten wendet man 1 Thl. Chlorschwefel auf 30 Thle. Schwefelkohlenstoff an und taucht nur einige Secunden ein, während man bei dickeren 1 Thl. Chlorschwefel mit 60 bis 80 Thln. Schwefelkohlenstoff vermischt, die Eintauchung jedesmal 2 bis 3 Minuten andauern lässt und mehrmals wiederholt; zuletzt wäscht man die Gegenstände sorgfältig mit Wasser, dann mit schwacher alkalischer Lauge und endlich wieder mit Wasser.

Auf die hier beschriebene Weise kann man sowohl hohle Gegenstände, welche mit Zeug überzogen sind, indem man sie mit der Flüssigkeit füllt, vulkanisiren, so wie auch mit Zeug gefütterte Fabrikate, wie Schuhbekleidungen, indem man dieselben auf ihre Formen steckt und mit den Lösungen bestreicht.

Nach Gérard kann man zu vulkanisirende Gegenstände in einer 25° Baumé starken Lösung von Drei- oder Fünffach-Schwefelkalium

---

[1]) Repert. of pat. invent. 1850, S. 224; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 143. — [2]) Journ. of arts 1848, p. 347; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 743, u. Dingl. polyt. Journ. Bd. CIX, S. 47. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CIV, S. 455.

bei einer Temperatur von 140° C. drei Stunden lang einlegen, sie dann mit alkalischer Lösung und zuletzt mit Wasser waschen. Man erhält dieselben hierdurch vollkommen vulkanisirt, ohne den Nachtheil eines Ueberschusses von Schwefel befürchten zu müssen. Bewährt sich dieses Verfahren, so würde es in jeder Beziehung als das beste erscheinen, da die vielen brüchigen oder doch im Gebrauche brüchig werdenden Gegenstände, welche in den Handel gebracht werden, zeigen, dass die beiden vorhergehenden Verfahrungsweisen sehr leicht fehlerhafte Producte liefern; bei der kalten Schwefelung leidet aber die Gesundheit der Arbeiter sehr leicht, ganz abgesehen von der grossen Gefahr, welche die leichte Entzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffs verursacht.

Wurde die Schwefelung richtig geleitet, so ist etwa nur 1 bis 2 Proc. Schwefel von dem Cautschuk innig aufgenommen worden. Der Rest ist bloss in die Poren zwischengelagert. Dieser entfernt sich durch mechanische Wirkung allmälig aus der Masse, indem abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung die Poren bald erweitert bald verengt und lässt die Oberfläche der Gegenstände grau erscheinen, indem sie sich wieder mit Schwefelpulver bedecken auch wenn dieses einmal abgerieben oder abgewaschen wurde. Durch Behandlung mit Lösung ätzender Alkalien kann der Ueberschuss an Schwefel schnell in der Hitze, jedoch auch allmälig in der Kälte extrahirt werden.

Nach einer Mittheilung von Gaultier de Claubry[1]), der im Rückstand der Destillation von vulkanisirtem Cautschuk häufig Chlorcalcium fand, kann man mit einem Gemenge von Chlorkalk und überschüssigen Schwefelblumen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelinder Wärme den Cautschuk vulkanisiren.

Einzelne Stücke von vulkanisirtem Cautschuk lassen sich weniger gut als solche von natürlichem Cautschuk, durch Cautschuklösung mit einander verbinden, namentlich wenn jener viel freien Schwefel enthält. Selbst die Lösung von Cautschuk in Schwefelkohlenstoff, obgleich meistens anwendbar, ist dazu nicht immer zu gebrauchen, am besten leimt noch eine Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff für sich, oder mit Cautschuk versetzt, es fehlt ihr aber für viele Fälle die nöthige Dehnbarkeit.

Der vulkanisirte Cautschuk zeigt äusserlich gewöhnlich eine graue Farbe, was davon herrührt, dass der überschüssig darin enthaltene Schwefel auswittert. Auf der frischen Schnittfläche ist er meist hellbraun gefärbt. Er ist sehr elastisch und sehr biegsam. Stark ausgespannt zieht er sich beim Nachlassen des Zuges sogleich fast vollkommen auf seine ursprüngliche Grösse zusammen. Er ist fast ebenso dehnbar und biegsam bei + 50° C. wie bei — 20° C. und wird nicht hart, auch wenn er sehr lange ruhig der Kälte ausgesetzt bleibt.

Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzin schwellen den vulkanisirten Cautschuk bis zu seinem achtfachen Volumen auf und lösen den überschüssigen Schwefel, ohne denselben an die Oberfläche zu führen oder auszuziehen. Wendet man wasserfreien Aether an, so löst dieser den freien Schwefel zwar weniger leicht, aber er führt ihn an die Oberfläche, wo er sich krystallinisch absetzt.

Das Vulkanisiren pflegt nicht ganz gleichmässig stattzufinden, selbst wenn der Schwefel sorgfältig eingeknetet und lange erhitzt wurde,

---

[1]) Compt. rend. T. L, p. 876; Sillim. Americ. Journ. 1860, Septbr. p. 268.

noch weniger wenn man die Blätter in schmelzenden Schwefel getaucht hat, am wenigsten wenn es nach Parkes Methode bewerkstelligt wird, was sich dadurch zeigt, dass Schwefelkohlenstoff 4 bis 5 Proc. unveränderten Cautschuk auszuziehen vermag, nebst dem überschüssigen Schwefel, den man durch Kochen mit Kalilauge aus dem Rückstand der Lösung ausziehen kann. Alkohol nimmt aus eben demselben Rückstand der Lösung in Schwefelkohlenstoff 1 bis $1^1/_2$ Proc. der fetten Materie auf.

Behandelt man den vulkanisirten Cautschuk während zwei Monaten mit 10 Thln. Schwefelkohlenstoff, denen 1 Thl. wasserfreier Alkohol zugesetzt ist, so kann man den zähen wenig löslichen Theil von dem weicheren auflöslicheren, wie bei natürlichem Cautschuk, trennen. Payen fand bei einer Probe 65 Proc. des ersteren den braunen Farbstoff enthaltend, und 25 Proc. des letzteren gemengt mit 10 Proc. Schwefel, den man durch Aetzkalilauge entziehen kann.

Hat man durch Kochen mit Kalilauge den vulkanisirten Cautschuk seines überflüssigen Schwefels beraubt, so übt er keine Einwirkung mehr auf Metalle, welche damit in Berührung sind, und die sich sonst wenigstens oberflächlich in Schwefelmetalle verwandeln; auch wird er durch Erwärmung nicht mehr zu einer harten und spröden Masse, wie dies z. B. regelmässig stattfindet, wenn man den nicht entschwefelten vulkanisirten Cautschuk zur Dichtung von Röhren anwendet, worin Dampf von 4 bis 5 Atmosphärendruck geleitet wird. Für solche Dichtungen pflegt man jetzt nicht reinen vulkanisirten Cautschuk anzuwenden, sondern man giebt zugleich mit dem Schwefel und dem Cautschuk kleingeschnittene Baumwollabfälle in den Wolf und stellt auf diese Weise eine Masse dar, die auch bei starkem Anziehen der Pressschrauben der Liederungen sich nicht zu sehr ausquetschen.

Nach Payen absorbirt gewöhnlicher Cautschuk, zwei Monate im Wasser liegend, 0,20 bis 0,26, vulkanisirter nur 0,04 und entschwefelter 0,06 Wasser. Zwei Ballons, der eine von vulkanisirtem, der andere aus gewöhnlichem Cautschuk gefertigt, von 2 Millim. Wandstärke, mit Wasser unter einem Drucke gefüllt, der sie zu ihrem doppelten Durchmesser ausdehnte, verloren durch fortwährende Verdunstung in 24 Stunden pro Quadratmeter der erstere nur 4, der letztere 23 Grm. Wasser. Aehnliche Ballons, unter gleichem Druck mit Luft gefüllt, zeigten nach acht Tagen keinen merklichen Gewichtsverlust.

Seit 1853[1]) hat Goodyear[2]) ein Verfahren in Anwendung gebracht, um den Cautschuk hart, fest, politurfähig zu machen; er wird dann gehärtet oder hornisirt (*Cautschuc durci*) genannt. Es besteht darin, den Cautschuk mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel in der Knetmaschine oder zwischen Walzen zu vermischen, die Masse zu Blättern auszuwalzen und sie 2 Stunden auf 100° C., vier Stunden lang aber auf 151° C. zu erhitzen. Bei letzterer Temperatur lässt sich die Masse walzen, kalt lässt sie sich wie Elfenbein schneiden. Sie dient zur Fabrikation von Kämmen, Messergriffen, Knöpfen u. dergl., indem man die sorgfältige Mischung von Cautschuk und Schwefel, bevor sie

[1]) Ber. üb. d. Pariser allg. Ausstell. erstattet v. Viebahn u. Schubarth, Berlin 1856, S. 266; auch Newton, Lond. Journ. of arts 1855, S. 139; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 72. — [2]) Repert. of pat. invent. 1855, p. 167; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 448; auch Armeng., Publ. industr. T. IX, p. 63; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 126.

erhitzt worden ist, durch Wärme unter 100° C. erweicht, in die geeigneten metallnen Formen presst und in diesen, wie oben angegeben, erhitzt. Durch Nacharbeiten mit Säge, Meissel, Feile und Stichel, sowie durch Poliren u. s. w., lässt sich den Gegenständen eine grosse Vollendung ertheilen. Legt man Metallfäden oder ausgeschnittene Stücke von Metallblech, Perlenmutter und dergl. an passende Stellen in den Formen, so erhält man leicht schöne eingelegte Arbeiten.

Zu den hervorragendsten Eigenschaften des gehärteten Cautschuks gehört die Fähigkeit beim Reiben eine enorme Quantität Elektricität zu entwickeln. Er ist noch indifferenter als der elastische vulkanisirte Cautschuk gegen Lösungsmittel, selbst in Schwefelkohlenstoff quillt er kaum etwas auf.

Goodyear's Patent wird in Amerika von 22 Fabriken ausgebeutet, welche Dampfmaschinen mit zusammen 1200 Pferdekräften besitzen, 5 Millionen Pfund Cautschuk verbrauchen und für 50 Millionen Francs Waaren verkaufen. Nach dem Patente [1]) wird für sehr harte Gegenstände noch eben soviel Magnesia, als man Schwefel angewandt hat, der Masse einverleibt; eine wohlfeilere Masse wird zu Griffen verarbeitet, sie enthält auf 1 Pfund Cautschuk 0,25 Thle. Schwefel, 0,50 Thle. Magnesia, 0,50 Thle. hartes Pech aus Steinkohlentheer, 0,50 Thle. Goldschwefel. Eine elastische Masse erhält man bei Anwendung von 25 Pfund Schwefel mit nur 20 Pfund Magnesia, 20 Pfund Schellack und 25 Pfund Goldschwefel. Day [2]) setzt Pfeifenthon zu, um bei sehr dicken Stücken das Blasigwerden zu verhindern.

Eine Masse für Streichriemen und für Polirhölzer besteht aus 2 Pfund Cautschuk, 1 Pfund Schwefel mit 8 bis 10 Pfund feinem Smirgel gemengt [3]). Auch zu Schreibfedern [4]), zur Vereinigung der Fäden bei Mosaikteppichen [5]) wird der vulkanisirte Cautschuk benutzt, und ganz besonders zu aller Art biegsamer wasserdichter Stoffe [6]).

Gérard [7]) liefert den sogenannten alkalisirten Cautschuk, der ebenfalls schwefelhaltig ist und entsteht, wenn durch Glühen von Gyps mit Kohle dargestelltes Schwefelcalcium dem doppelten Gewicht von Cautschuk einverleibt und damit erhitzt wird. Weicher und ebenso gut der andauernden Hitze von 150° C. widerstehend, ohne zuletzt hart zu werden, soll man den Cautschuk namentlich für Dampfkesseldichtungen geeignet erhalten, wenn 25 Thle. Schwefelkalium mit 50 Thln. Kalk und 100 Thln. Cautschuk gemengt verarbeitet werden.

Zerbrochene Gegenstände, z. B. Kämme von gehärtetem Cautschuk, soll man nach Burnitz [8]) wieder herstellen, indem man die abgeschrägten Bruchflächen mit einer Mischung von 1 Thl. Chlorschwefel und 10 Thln. Schwefelkohlenstoff bestreicht und sofort zusammenpresst. Nach dem Trocknen lackirt man die Stelle mit dem gebräuchlichen Gummilack.

---

[1]) Mitth. f. Hannover 1855, S. 294. — [2]) Repert. of pat. invent. 1858, p. 242; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 463; auch Couper, Repert. of pat. invent. 1859, p. 1233; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 236. — [3]) Deplanque, Lond. Journ. of arts 1857, p. 364; Polyt. Centralbl. 1858, S. 268. — [4]) Steinlin, Génie industr. 1856, p. 326; Polyt. Centralbl. 1857, S. 350. — [5]) Journ. of arts 1859, p. 181; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 357. — [6]) Bedell, Lond. Journ. of arts 1859, p. 153; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 353. — [7]) Armeng., Génie industr. 1859, p. 193; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 78. — [8]) Würtemb. Gewerbbl. 1856, S. 16; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 158.

Ebermayer[1]) hat verschiedene Massen, welche zu Kämmen verarbeitet waren, untersucht.

		Schwefelgeh.	Aschengeh.	Specif. Gew.
1. Englisches Fabrikat	=	11,95	0,562	1,072
2. Pariser „	=	13,8	0,898	1,170
3. Amerikanisches Fabrikat	=	21,46	1,000	1,177
4. Berliner „	=	21,42	1,020	1,62
5. Cölner „	=	28,25	0,934	1,258

1 und 2 sind die elastischsten Massen, 3 die festeste und zäheste, 5 die sprödeste. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes hat die Berliner Masse als Pulver verwandt werden müssen, ebenso die von Cöln. Vielleicht dass es deshalb soviel höher ausgefallen als das der übrigen. Dietzel[2]) und Boileau[3]) haben Versuche über die Elasticität des vulkanisirten Cautschuks angestellt und gefunden, dass, wenn er gut präparirt, ein Druck von 14 Kilogrm. pro Quadratcentimeter noch keine bleibende Volumenverminderung hervorbringt. Als aber die Belastung auf 18 Kilogrm. gesteigert wurde, entstand eine bleibende Veränderung der Form des Cautschukringes. Gaultier de Claubry[4]) erkennt, ob Cautschuk kalt mit Schwefelchlorür oder durch Erhitzen mit Schwefel vulkanisirt worden ist, indem er eine kleine Menge in einer Retorte erhitzt, die sich entwickelnden Gase gemengt mit Luft durch eine rothglühende Röhre und nachher durch Wasser leitet; salpetersaures Silber bringt darin einen aus Chlorsilber, Cyansilber, Schwefelsilber und bisweilen aus reducirtem Silber bestehenden Niederschlag hervor, wenn der Cautschuk mit Schwefelchlorür behandelt worden war; der Niederschlag enthält aber nur Schwefelsilber und reducirtes Silber, wenn der Cautschuk nur mit Schwefel behandelt worden ist. Cloëz und Gérard[5]) entgegnen, dass aller natürliche Cautschuk bis zu 250° C. erhitzt Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas entwickele, von darin enthaltenem Chlormagnesium und von beigemengten Proteïnstoffen herrührend.

Die Abfälle der Fabrikation von vulkanisirtem und gehärteten Cautschuk wieder zu verwenden, sind vielfach Vorschläge gemacht. Nach Bacon[6]) sollen die Abfälle mit 10 Proc. Schwefelkohlenstoff und 25 Proc. reinem Alkohol einige Stunden in verschlossenem Gefäss digerirt werden, wodurch sie genügend erweichen sollen, um wieder zusammengewalzt zu werden. Ford[7]) empfiehlt, dieselben in einer Destillirblase mit Terpentin- oder Steinöl zu kochen und die dadurch erhaltene Lösung weiter zu benutzen. Nach Dodge[8]) soll man die Abfälle nur in Hochdruckdampf 48 Stunden lang kochen, wodurch wieder eine plastische Masse erhalten werde. Faserige Substanzen können zerstört werden, wenn man dem Wasser Kalk oder $^1/_{10}$ Proc. Schwefelsäure zusetzt, Goodyear endlich vermischt die ausgekochten Abfälle

---

[1]) Bayerisch. Kunst- u. Gewerbebl. 1856; Polyt. Centralbl. 1856, S. 1132. — [2]) Polyt. Centralbl. 1857, S. 689. — [3]) Compt. rend. T. XLII, p. 933; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 265. — [4]) Compt. rend. T. XLIX, Nro. 2, 6 u. 10; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 318 u. Bd. CLIV, S. 236. — [5]) Aus Compt. rend. durch Polyt. Centralbl. 1860, S. 1423. — [6]) Armeng. Génie industr. 1857, p. 251; Polyt. Centralbl. 1857, S. 1514. — [7]) Repert. of pat. invent. 1857; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 239. — [8]) Repert. of pat. invent. 1859, p. 315; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 160.

mit frischem Cautschuk und Schwefel und erhält dadurch eine ganz plastische Masse, die dann wieder durch Wärme gehärtet wird. *V.*

Cautschuköl, dargestellt durch trockene Destillation von Cautschuk (s. S. 842).

Cavolinit ist nach Mitscherlich[1]) eine Abänderung des Nephelin (s. Eläolith).

Cederncamphor, das Stearopten aus dem virginischen Cedernöl (s. d. folgd. Art.).

Cedernöl (nicht zu verwechseln mit *Oleum de cedro*, s. d. Art. Cedroöl s. Citronöl), ein flüchtiges aus einem festen und einem flüssigen Theile bestehendes Oel, welches aus dem zur Fassung von Bleistiften dienenden virginischen Cedernholze, von *Juniperus Virginiana* L., Familie der Coniferen bereitet wird und demselben einen angenehmen Geruch ertheilt. Bonastre[2]) erhielt aus 80 Pfund geraspeltem Holz durch Destillation mit Wasser 15 Unzen halbstarres Oel. Das käufliche bildet eine weiche krystallinische Masse, die durch den Farbstoff des Holzes röthlich gefärbt ist. Es entwickelt, nach Walter[3]), bei der Destillation zwischen 100° bis 150° C. bloss Wasser mit ein wenig Oel. Von Wasser befreit, erstarrt es bei 27° C., fängt bei 275° C. an zu sieden und geht bei 280° C. grösstentheils über. Treibt man die Hitze bis 300° C., so bleibt ein stark gefärbter zäher Rückstand. Durch Pressen zwischen Leinwand lässt sich das bei 282° C. Uebergegangene in einen festen und einen flüssigen Theil trennen. Jener, das Cedernstearopten oder der Cederncamphor, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hat, nach Walter, die Formel $C_{32}H_{26}O_2$ oder $C_{32}H_{24} + 2\,HO$. Er bildet eine rein weisse glänzende krystallinische Masse von eigenthümlich aromatischem Geruch und Geschmack, schmilzt bei 74° C., siedet bei 282° C., ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. Specif. Gewicht des Dampfes = 8,4. Mit Schwefelsäure färbt sich das Cedernstearopten stark; auf der Oberfläche scheidet sich eine gelbliche Flüssigkeit aus. Eine gepaarte Schwefelsäure scheint sich nicht zu bilden. Mit Phosphorchlorid erhält man ein schwer zu reinigendes aromatisches Product.

Aus dem flüssigen Theile des Cedernöls erhielt Walter durch mehrmaliges Umdestilliren, wobei immer nur die ersten Portionen aufgefangen wurden, ein bei 264° bis 268° C. kochendes Oel, welches keinen Sauerstoff enthielt. Es riecht angenehm. Specif. Gewicht = 0,198 bei 14° C. Nach Bertagnini[4]) verbindet sich das Cedernöl mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Wird der Cederncamphor mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so wird ihm Wasser entzogen, und es bildet sich ein flüssiger Kohlenstoff, das Cedren, von Walter[5]) dargestellt und untersucht;

---

[1]) G. Rose, Elemente der Krystallographie. Bd. I, S. 161. — [2]) Journ. de pharm. Avril 1837, p. 177. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 498 ff. — [4]) Compt. rend. T. XXXV, p. 800. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 498 ff.

es ist nach ihm $= C_{32}H_{24}$, und vielleicht identisch mit dem flüssigen Bestandtheil des Cedernöls.

Die Einwirkung der Phosphorsäure auf schmelzendes Cedernstearopten findet unter bedeutender Erhitzung statt, die Phosphorsäure färbt sich schwarz und es entsteht eine dickflüssige Masse, auf welcher sich eine gelbe Flüssigkeit absondert, die durch Destillation getrennt und durch wiederholtes Behandeln mit Phosphorsäure gereinigt wird. Darnach erscheint das Product als eine schwach gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und allmälig sich entwickelndem pfefferartigen Geschmack, die bei 248°C. siedet. Specif. Gewicht = 0,894 bei 14,5°C., das des Dampfes = 7,9.

Nach den Formeln des Cedernstearoptens und des Cedrens würde sich ergeben, dass die Phosphorsäure dem ersteren lediglich Wasser entzöge, doch scheint der Vorgang so einfach nicht zu sein, da eine Schwärzung der Säure hierbei eintritt.

Es gelingt, nach Walter [1]), nicht, das Eläopten des Cedernöls durch Destillation mit Phosphorsäure völlig wasser- oder sauerstofffrei zu erhalten, man muss sich des Kaliums bedienen, über welches dasselbe so oft rectificirt wird, bis das Metall glänzend bleibt. *Wp.*

Cedren s. Cedernöl.

Cedrin nennt Lewy [2]) einen krystallinischen wahrscheinlich basischen Stoff, welchen er aus den Samen von *Simaba Cedron*, einem südamerikanischen, zu den Simarubeen gehörenden Baume dargestellt hat. Die Samen werden am Magdalenenstrom gegen den Biss giftiger Schlangen, gegen Wechselfieber, Rheumatismus und Gicht angewendet. Sie sind der Ignatiusbohne ähnlich. Aether nimmt ein krystallisirbares neutrales Fett daraus auf, Alkohol löst dann das Cedrin, welches aus dieser Lösung in seideglänzenden Nadeln anschiesst, die so bitter schmecken wie Strychnin und in grösseren Dosen giftig wirken.

Rabot [3]) ist es nicht gelungen, den Bitterstoff aus den Cedronsamen krystallisirt zu erhalten, auch hat sich ihm ihre Wirksamkeit bei Wechselfiebern nicht bestätigt. Der Aetherauszug lieferte ein dickes Oel, worin einige Tropfen eines schwereren Oels zu erkennen waren. Alkohol gab hierauf eine röthliche, wie Chininsalzlösung ins Blaue schillernde Tinctur, aus der sich bei theilweiser Destillation des Alkohols eine neue Menge Oel ausschied. Die davon gesonderte rothbraune Flüssigkeit röthete Lackmus schwach. Bei weiterem Destilliren schied sich eine gelbe unkrystallisirbare nicht bitter schmeckende Substanz aus. Nach völligem Verdunsten des Alkohols blieb ein dunkelgelbes klebriges Extract, aus welchem Aether Oel aufnahm. Nach Entfernung desselben wurde der Rückstand theils in Alkohol, theils in Wasser gelöst. Keine dieser Lösungen lieferte beim Abdampfen etwas Krystallinisches; die alkoholische hinterliess eine dicke, klebrige, hellbraune, sehr bittere Masse. In dem mit Aether und Alkohol ausgezogenen Samen liess sich unter dem Mikroskope Stärkmehl erkennen. Bei der Analyse wurden in 100 Thln. Samen gefunden: Cellulose 41, Stärke 36, fettes Oel 12, gelbe Materie 10, bitteres Extract 10. *Wp.*

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VIII, Juill. 1843, p. 354 ff. — [2]) Buchner's Repert. [3.] T. IX, p. 350. — [3]) Journ. de chim. méd. [3.] T. VIII, p. 5 ff.

Cedriret[1]), von Reichenbach entdeckt; Zusammensetzung unbekannt.

Es wird aus dem Buchenholztheer erhalten. Der Theer wird destillirt, das übergegangene Oel mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden von dem ungelöst gebliebenen Oele geschieden, mit Essigsäure neutralisirt, wobei sich wieder Oel abscheidet, und dann der Destillation unterworfen. Das erste Drittel des Destillats wird für sich genommen; das folgende hat die Eigenschaft, sich mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder saurem chromsauren Kali und Weinsäure roth zu färben, und nach kurzer Zeit einen rothen, aus netzförmig sich verwebenden Krystallnadeln bestehenden Niederschlag zu bilden, der die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam absetzt und diese farblos hinterlässt. Aehnlich verhalten sich alle leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, selbst durch die Luft färbt sich die Flüssigkeit roth. Diese rothen Krystalle sind das Cedriret (aus *Cedrium*, Theerwasser, und *Rete*, Netz). Es ist also offenbar ein durch diese Behandlung erst entstehendes Oxydationsproduct aus einem anderen in dem Theeröl enthaltenen Körper, der wahrscheinlich auch Theil hat an den Farbenveränderungen, welche der Holzessig, das Theeröl, das Kreosotwasser an der Luft erleiden.

Das Cedriret krystallisirt in feinen rothen Nadeln, ist nicht schmelzbar, wird beim Erhitzen sehr leicht zersetzt, verbrennt mit Flamme und ohne Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; von Kreosot wird es mit Purpurfarbe gelöst. Sowohl beim Erhitzen als im Sonnenlicht wird es in dieser Lösung zerstört, die dabei gelb wird. Von Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, wird es mit indigblauer Farbe gelöst; beim Erwärmen wird es zerstört. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf, von concentrirter wird es zerstört.

Diesen Körper konnte Völckel bei seinen Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation des Holzes nicht wiederfinden.

Wr.

Cedronsamen. Die Samen von *Simaba Cedron*, einem Baume, der hauptsächlich an der Ostküste von Centralamerika sich findet, dienen bei den Indianern als Mittel gegen Schlangenbiss u. s. w. (s. unter Cedrin S. 855). Nach Rabot enthalten die Samen 36 Thle. Stärke, 12 Thle. fettes Oel, ausserdem Bitterstoff und andere Substanzen.

Cedroöl s. unter Citronenöl.

Celestin, syn. Coelestin.

Cellulinsäure, *Acide cellulique* nannte Fremy[2]) eine Säure, welche nach ihm in den Pflanzenzellen enthalten ist, später fand er, dass sie identisch ist mit Metapectinsäure, $C_8H_5O_7 + 2\,HO$ (s. Bd. VI, S. 117).

Cellulose s. Pflanzenzellenstoff Bd. VI, S. 168.

---

[1]) Reichenbach, Berzel. Jahresber. Bd. XV, S. 408. — Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 63. — [2]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 202; T. XLIX, p. 561; Chem. Centralbl. 1860, S. 4.

Celtis. Payen[1]) fand in den Früchten von *Celtis orientalis* 71,7 fleischiges Pericarpium auf 28,3 Kerne. Die Kerne bestehen aus 67,3 Schale und 32,7 Mandel. 100 Thle. Kerne enthalten 15,2 Oel und 45,6 Aschenbestandtheile, davon 40,4 kohlensaurer Kalk und 4,4 Kieselsäure.

Cement, Hydraulischer Kalk, Hydraulischer Mörtel, Römisches Cement, Cement-Kalk. Das Wort Cement wird von Bauleuten und Gelehrten in zwei wesentlich verschiedenen Bedeutungen gebraucht. 1) Gewöhnlich versteht man unter Cement jeden im Wasser erhärtenden (hydraulischen) Kalk, und in diesem Sinne wird das Wort Cement wohl am häufigsten gebraucht. 2) Im engern Sinne werden aber unter Cement nur die Substanzen verstanden, welche, dem gewöhnlichen Kalkhydrate zugesetzt, damit einen im Wasser erhärtenden Mörtel (hydraulischen oder Wassermörtel) bilden. Dieser Gebrauch des Wortes Cement ist, wenn auch der seltenere, doch der richtigere (Fuchs).

Solche eigentliche Cemente sind vorzugsweise die durch vulcanische Processe entstandenen Producte: Puzzolane, der Trass und das Santorin.

Puzzolane, Puzzolanerde kommt in der Gegend zwischen Rom und Neapel, namentlich bei Puzzuoli, als ein vulcanisches Product vor und wurde schon von den Römern zur Bereitung von hydraulischem Mörtel benutzt. Puzzolanerde kommt auch noch in anderen Ländern in der Nähe von erloschenen Vulcanen vor, wie z. B. in der Auvergne. Sie bildet eine lockere graue oder gelblich braune Masse, von theils feinkörnigem, theils erdigem Bruche und wird noch jetzt als eines der besten Materialien zur Bereitung von hydraulischem Mörtel verwendet. Nach Berthier besteht die italienische Puzzolane aus:

Kieselerde	44,5
Thonerde	15,0
Kalk	8,8
Magnesia	4,7
Eisenoxyd	12,0
Kali	1,4
Natron	4,1
Wasser	9,5

Trass, Duckstein, ist ein, besonders aus Bimssteinstücken bestehendes, der Puzzolane ähnlich zusammengesetztes poröses Conglomerat, welches sich ebenfalls als Product erloschener Vulcane, wie namentlich am Rheine bei Andernach u. s. w., häufig vorfindet.

Der rohe Duckstein, *pierre de tuff*, aus dem Brohlthale bei Andernach erscheint als eine schmutzig gelbgraue poröse, zum Theil leicht zerreibliche Masse, welche erst nach dem Pochen und Mahlen den Namen Trass führt. Er wird schon seit dem dritten Jahrhundert zur Herstellung von hydraulischen Mörteln verwendet und ist auch jetzt noch eines der häufigsten dazu angewandten Materialien.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 164; Pharm. Centralbl. 1854, S. 209.

Elsner[1]) fand in 100 Trass aus dem Brohlthale:

In Salzsäure lösliche Bestandtheile	49,00
„ „ unlösliche „	42,98
Wasser	7,65

	In Salzsäure	
	lösliche	unlösliche Bestandtheile
Kieselerde	11,50	37,43
Kalk	3,15	2,25
Magnesia	2,14	0,27
Kali	0,29	0,07
Natron	2,43	1,11
Thonerde	17,70	1,25
Eisenoxyd	11,77	0,57

Schafhäutl hat den Trass analysirt, der im Riess bei Nördlingen vorkommt. Dieser scheint verschieden von dem Trasse des Brohlthales, von der Puzzolane und den vulcanischen Tuffen überhaupt zu sein; Schafhäutl hält ihn für eine Mischung von Opal und Feldspath, und glaubt, dass er als heisser wasserhaltiger Brei aufgestiegen sei, dass man es also mit keiner vulcanischen Tuffbildung zu thun habe. Er besteht, nach Schafhäutl, in 100 Thln. aus:

In Salzsäure löslichen Bestandtheilen	14,96
„ „ unlöslichen „	85,04

	In Salzsäure	
	lösliche	unlösliche Bestandtheile
Kieselsäure	47,54	68,23
Thonerde	14,58	10,15
Eisenoxyd	12,37	3,82
Kalk	2,00	2,41
Magnesia	7,08	7,98
Kali und Natron	5,34	0,34
Wasser	11,09	7,07

Santorin, Santorinerde ist ein von den griechischen Inseln Santorin (auch St. Erini, der Schutzpatronin des Eilandes, der heiligen Irene), Therasia und Aspronisi stammendes, an der Küste von Dalmatien häufig zu Wasserbauten angewendetes natürliches Cement. Es hat mit dem Trass den vulcanischen Ursprung und das äussere Ansehen gemein, unterscheidet sich aber von demselben durch seine weit geringere Löslichkeit in Säuren und dass es seine unter Wasser gewonnene Härte an der Luft wieder verliert. Elsner fand in 100 Thln.:

Kalk	2,36	Manganoxydul	0,73
Kali	3,13	Kieselerde	68,50
Natron	4,71	In Wasser lösliche Theile	0,31
Thonerde	13,31	Wasser	1,45
Eisenoxyd mit Spuren von Mangansuperoxyd	5,50		

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1844, Nr. 17; Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 441.

Theil fand in einem Santorin:

	lösliche	unlösliche Bestandtheile
Kieselerde	—	64,34
Magnesia	Spuren	2,77
Kalk	3,62	—
Kali	—	4,83
Natron	—	6,05
Thonerde	5,83	5,05
Eisenoxyd	4,83	1,61
Wasser	1,50	—

Ausserdem können noch als Cemente (Zuschläge zu gelöschtem Kalke) mit gutem Erfolge verwendet werden; Hohofenschlacken, Rohkupferschlacken, Scherben von sehr stark gebrannten Ziegel- und Töpferwaaren, überhaupt gebrannter Thon u. s. w. Diese Materialien mit Kalk vermischt, erhärten damit mehr oder weniger gut unter Wasser und bilden daher Wassermörtel.

Ausser den erwähnten in der Natur vorkommenden Cementen kommen auch Kalksteine vor, welche gebrannt ohne weiteren Zusatz zur Bereitung guter hydraulischer Mörtel benutzt werden können. Solche Kalksteine nennt man im gebrannten und gepulverten Zustande hydraulische Kalke, in der Praxis auch schlechtweg Cemente, während sie streng genommen Gemenge von Cement und Aetzkalk sind.

So wie aus den in der Natur vorkommenden hydraulischen Kalksteinen wird auch durch Brennen von Gemischen aus Thon und anderen Silicaten mit Kalk hydraulischer Kalk künstlich bereitet. Man unterscheidet daher zwischen natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalken. Zu den ersteren sind solche zu zählen, welche als Kalksteine in der Natur in einer solchen Zusammensetzung vorkommen, dass sie unmittelbar durch Brennen in geeigneten Oefen in hydraulischen Kalk verwandelt werden können. Als letztere sind solche anzusehen, die erst durch geeignete Mischung zwischen Thon u. s. w. und Kalk und darauf folgendes Brennen in hydraulische Kalke übergeführt werden. Der älteste natürliche hydraulische Kalk, der im Grossen verwendet wurde, ist der Romancement, der in England bis zur Stunde noch bereitet wird. Bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts bediente man sich auch in England nur des Trasses und der Puzzolane. Ihr seltenes Vorkommen und die Kostspieligkeit des Transportes gab Veranlassung, dass man ihre Stelle durch ein wohlfeileres in der Nähe befindliches Material zu ersetzen suchte. Es wurden vielfache Versuche in dieser Richtung angestellt, die aber alle zu keinem Ziele führten. Die ersten praktischen und wissenschaftlichen Untersuchungen verdanken wir dem englischen Ingenieur John Smeaton[1]), veranlasst durch den projectirten Bau des berühmten Edystone Leuchtthurmes auf einem Felsen am Eingange des Sundes von Plymouth. Es waren bereits zwei Leuchtthürme von der stürmenden See verschlungen worden. Smeaton's Aufgabe war, für Errichtung seines Baues sich vor allem mit der Natur des beim Baue zu verwendenden Mörtels genau bekannt zu machen.

Von einer Theorie des Mörtels war zu Smeaton's Zeiten nichts

---

[1]) Schafhäutl über Portland- und Romancement, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXII, S. 186.

Brauchbares bekannt und auch die Praxis hatte nur so schwankende und sich zum Theil widersprechende Ueberlieferungen, dass Smeaton genöthigt war, bei seinen Untersuchungen von vornherein zu beginnen. Er fand, dass der reinste Kalk unter Wasser nicht erhärte sondern zerfalle, und also für Wasserbauten nicht zu brauchen sei. Er hörte nun von Maurern, dass in der Gegend von Aberthan ein bräunlich grauer Kalkstein gebrochen werde, der gebrannt stärker erhärte als gewöhnlicher Kalk und den Einwirkungen des Wassers besser widerstände als jeder andere. Smeaton fand die Aussage bestätigt, die Untersuchung des Steins zeigte ihm, dass beim Auflösen in Säure eine ziemliche Quantität einer unlöslichen Masse zurückblieb, die er ihrem Verhalten nach für Thon erklärte. Bei weiteren Untersuchungen fand Smeaton hierauf, dass alle Kalke, welche thonigen Rückstand nach der Auflösung in Säuren hinterliessen, gebrannt unter Wasser erhärten, während alle Kalksteine, welche nach der Auflösung in Salpetersäure keinen Rückstand hinterliessen, zum Wassermörtel untauglich sind.

Dies war die erste wissenschaftlich errungene Thatsache, und sie war den Irrthümern von 2000 Jahren gegenüber von unendlichem Werthe. Sie ist die Grundlage aller nachfolgenden Experimente und Entdeckungen von John in Berlin, Vicat in Frankreich und anderen Ingenieuren geworden.

Weiter geschah in Bezug auf hydraulische Kalke nichts von Bedeutung, bis James Parker aus nierenförmigen Massen, die sich in der über der Kreide liegenden Thonschicht (*London clay*) an den Ufern der Themse, auf den Inseln Sheppey, Wight u. s. w. finden, durch Brennen einen hydraulischen Kalk darstellte; er liess sich seine Erfindung 1796 patentiren, die von ihm gegründete Cementfabrik besteht noch heute unter den Namen Wyatt, Parker u. Comp. Dieser hydraulische Kalk, von Farbe hellbraun, etwas ins Gelbliche sich ziehend, verdrängte die Puzzolane beinahe vollständig und führt den Namen Romancement, englischer oder römischer Cement, *roman cement*, *ciment romain*.

Die Thonnieren, die zur Bereitung des Romancementes dienen, sind Concretionen die neben kohlensaurem Kalk 23 bis 26 Proc. Thon enthalten, und welche die Mineralogen ehemals Septarien oder *Ludus Helmonti* genannt haben. Dieselben werden zuerst in kleine Stücke zerbrochen, diese Stücke dann in einem gewöhnlichen Kalkbrennerofen gebrannt in einer Hitze, die beinahe hinreicht, sie zu verglasen, dann durch eine mechanische Vorrichtung gepulvert. Es lässt sich ohne weiteren Zusatz als Wassermörtel anwenden.

Schafhäutl's Analyse eines dichten Fragmentes des grünlichbräunlichen Sheppey-Steines ergab:

	In Salzsäure		
	lösliche	unlösliche Bestandtheile	
Kohlensaurer Kalk	67,12	Kieselsäure . .	16,51
Kohlensaure Magnesia . .	1,33	Thonerde . .	4,20
Kohlensaures Eisenoxydul . .	5,50	Eisenoxyd . .	1,03
Kohlensaures Manganoxydul .	1,55	Manganoxyd . .	0,61
Thonerde . .	0,41	Magnesia . .	0,41
	75,91	Kali mit Spuren von Natron . .	0,88
			23,64

Nach einer Analyse von Mayer sind diese Kalknieren zusammengesetzt:

	In Salzsäure lösliche		unlösliche Bestandtheile
Kohlensaurer Kalk	66,99	Kieselerde	16,89
Kohlensaure Magnesia	1,67	Thonerde	4,32
Kohlensaures Eisenoxydul	6,95	Eisenoxyd	1,72
Thonerde	0,39	Kalk	Spuren
	76,00	Magnesia	0,37
			23,30.

Kaiser, C. G.[1]), fand sie zusammengesetzt aus:

Thon	22,00
Eisen- und Manganoxyd	9,40
Kohlensaurem Kalk	63,45
Kohlensaurer Magnesia	1,50
Phosphorsaurem Kalk	2,50
Kali	1,15
	100,0.

Einen englischen und einen Hamburger gebrannten Romancement analysirte A. Faisst:

	englischer	Hamburger
Thon	9,97	9,05
Eisenoxyd	13,41	22,03
Thonerde	7,46	
Kalk	40,41	41,81
Magnesia	2,38	0,78
Kali	0,36	0,37
Kieselerde	13,66	19,21

Zu bemerken ist, dass sich ähnliche Kalksteinnieren auch in Deutschland nicht selten vorfinden, so z. B. bei Altdorf bei Nürnberg, bei Culmbach in Oberfranken, im Thone bei Arkona auf Rügen.

Bis beinahe zum Jahre 1818 war das Romancement der einzige natürliche hydraulische Kalk, der bei Bauten in der Luft und im Wasser angewendet wurde, obschon sich eine Anzahl von Praktikern mit Erfindung künstlicher hydraulischer Kalke vielfach befassten, aber es fehlte ihnen an einer Einsicht in die wesentlichen Bedingungen zur Erzeugung eines guten hydraulischen Kalkes; alles Wissen stützte sich nur auf Smeaton's und Vicat's empirische Versuche.

Erst als die bahnbrechende Arbeit von Fuchs im Jahre 1830[2]) bekannt wurde, gewann man eine richtige Anschauung über die Materialien, die zur Herstellung von hydraulischem Mörtel verwendet werden können. Nun war es nicht mehr nothwendig, dazu erst zahlreiche empirische Versuche im Grossen anzustellen. Aus den Versuchen von Fuchs, deren wesentlichen Inhalt wir weiter unten im theoretischen Theile anführen werden, war klar, was die Erhärtung eines hydraulischen Mörtels bedinge. Die Fabrikation von hydraulischem Kalk hat

[1]) Kunst- u. Gewerbebl. d. polyt. Vereins f. Baiern 1837, S. 761.

[2]) Ueber die Eigenschaften, Bestandtheile und chemische Verbindung der hydraulischen Mörtel. Eine gekrönte Preisschrift von Dr. Fuchs. Aus dem Holländischen übersetzt von Dr. C. G. Kaiser; Dingl. polyt. Journ. Bd. XLIX, S. 271.

von da an im grossen Maassstabe zugenommen und seine Anwendung eine früher nicht gekannte Ausdehnung gewonnen. Jetzt wird hierzu vorzugsweise Mergel verwendet, der sich häufig und oft in unerschöpflichen Massen vorfindet.

Die Mergel sind Gemenge von kohlensaurem Kalke und verschiedenen Silicaten, wesentlich Thonerdesilicaten, sie enthalten aber auch öfters vorwaltend nur Kieselerde und Quarz, und führen Glimmerschuppen, kohlensaures Eisenoxydul u. s. w. mit sich; den kohlensauren Kalk begleitet in der Regel eine wechselnde Menge von kohlensaurer Magnesia. Der Mergel ist, abgesehen von den seltener in ihm vorkommenden Substanzen, sehr verschieden in Hinsicht des Thongehaltes und der physischen und chemischen Beschaffenheit des Thones. Mit dem Namen Thon bezeichnet man bei den Mergeln deren Gesammtgehalt an Stoffen, welche bei der Behandlung mit Salz- oder Salpetersäure als unauflöslicher Schlamm zurückbleiben.

Der Thongehalt kann leicht ermittelt werden, wenn man den Mergel mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Rückstand gut aussüsst und dessen Gewicht nach dem Austrocknen oder schwachen Glühen bestimmt. Es hängt zwar von verschiedenen Umständen ab, ob und in welchem Grade ein thoniger Kalkstein oder Mergel durch Brennen hydraulischen Kalk zu geben vermag, aber gewisse Mischungsverhältnisse zwischen kohlensaurem Kalk und Thon sind in allen Fällen maassgebend. Die Erfahrung hat gezeigt, dass diejenigen Mergel, welche zwischen 25 und 30 Procenten Thon enthalten, durchschnittlich die besten hydraulischen Kalke liefern.

Findet sich die geeignete Mischung zwischen Thon und kohlensaurem Kalke nicht schon in der Natur vor, so lässt sich eine solche auch künstlich erzielen, und die Erzeugung von sogenannten künstlichen hydraulischen Kalken (z. B. Portlandcement) bildet gegenwärtig einen wichtigen Theil der Cementfabrikation. Es muss aber dabei Sorge getragen werden, dass der Thon mit dem lockeren kohlensauren Kalke (Kalktuff, Kreide u. ä.) ebenso innig gemischt werde, wie es bei den natürlich vorkommenden Mergeln der Fall ist. Am besten und billigsten gelingt dies, wenn man hierzu Thonschlamm und erdigen kohlensauren Kalk, z. B. Kreide, verwendet. Sind die Materialien jedes fein gemahlen, dann geschlämmt und innig gemengt, so formt man Ballen oder Ziegel daraus, trocknet diese und brennt sie wie die natürlichen hydraulischen Kalksteine.

An Orten, wo Kreide mangelt und man dafür gewöhnlichen Kalkstein anwenden muss, brennt man letzteren im Kalkofen, löscht den gebrannten Kalk auf gewöhnliche Weise zu Kalkbrei, vermengt dann diesen mit dem Thonschlamm, formt die Masse, trocknet und brennt sie. Dies ist jedenfalls dem Pulverisiren des Kalksteins vorzuziehen, was theurer käme und kein so inniges Gemenge liefern würde.

Auf diese Art bereitet man seit lange schon in Frankreich hydraulischen Kalk; auf diese Art wird auch einer der berühmtesten hydraulischen Kalke, das Portlandcement, in England bereitet.

Das Portlandcement wurde von Joseph Aspdin[1]) zuerst dargestellt; 1824 erhielt er ein Patent für eine neue Verbesserung, künst-

---

[1]) Schafhäutl über Portland- u. Romancement. Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXII, S. 186.

lichen Stein zu machen. Dieses Cement wird auf folgende Weise zusammengesetzt. Man nimmt eine bestimmte Quantität Kalkstein, wie er (in Leeds) zum Wegemachen verwendet wird, pulverisirt ihn entweder durch Maschinen oder nimmt den Staub oder auch Koth von den mit diesem Material reparirten Strassen, trocknet die Masse und brennt sie in einem Kalkofen auf die gewöhnliche Weise. Hierauf nimmt man eine gleiche Quantität Thon, mischt und arbeitet ihn unter Wasser mit dem gebrannten Kalke mit der Hand oder mit Maschinen so lange, bis die Masse einen plastischen Zustand angenommen hat, und trocknet sie; die trockene Masse wird in Stücke gebrochen und in einem Kalkofen gebrannt, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Dann wird sie in Pulver verwandelt und ist nun zum Gebrauche fertig. Der Erfinder gab seinem hydraulischen Kalke zuerst den Namen Portlandcement, und zwar aus dem Grunde, weil das im Wasser erhärtete Product an Farbe dem berühmten in England so häufig zu Bauten verwendeten Portlandstein ähnlich war.

Gegenwärtig wird die Fabrikation von sogenanntem Portlandcement äusserst schwunghaft betrieben, namentlich seit Pasley lehrte, ihn durch Brennen eines Gemisches von Flussthon (aus dem Medway-Flusse) mit Kalkstein oder Kreide zu bereiten.

Auch auf dem Continente hat man schon seit längerer Zeit angefangen, ganz ähnlichen künstlichen hydraulischen Kalk darzustellen, wie z. B. in Bonn, Hamburg, Stettin, und es wurden dabei die besten Resultate erzielt.

Aus dem bisher Erörterten geht hervor, dass die Fabrikation von hydraulischem Kalk, sei es durch einfaches Brennen eines geeigneten Kalksteins, sei es durch Mischung von Thon und kohlensaurem Kalk und darauf folgendes Brennen in jeder Gegend möglich ist, wo sich diese Materialien finden. Sollen aber die Versuche, aus den natürlich vorkommenden oder künstlichen Gemengen von Thon und Kalk gute hydraulische Producte zu erzielen gelingen, so muss die Zusammensetzung des Thons, des Kalkes und der Grad der Hitze beim Brennen berücksichtigt werden.

Was den Thon anlangt, so ist vor Allem festzuhalten, dass unter dieser Bezeichnung bei Mergeln nicht eine chemische Verbindung von constanter Zusammensetzung verstanden wird, sondern alles Mögliche, was Salzsäure ungelöst zurücklässt. Dieser Rückstand ist manchmal fast bloss Kieselerde, obschon in der Regel thonerdehaltige Silicate den Hauptbestandtheil ausmachen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass Mergel mit Thonen, welche vorwaltend freie Kieselerde enthalten, nur sehr mittelmässige hydraulische Producte geben. Die Thone der besten hydraulischen Kalke enthalten hauptsächlich Verbindungen zwischen Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd oder -Oxydul, Kali und Natron.

In verschiedenen Thonen fand sich auf 100 Kieselerde:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Thonerde	17,0	25,4	11,2	21,9	23,8	8,8	8,0	8,1	3,3
Eisenoxyd	21,6	6,2	8,9	12,9	19,0	6,9	5,4	10,7	5,6
Kali	2,8	5,3	—	—	2,9	1,2	1,3	1,9	1,4
Natron	3,0		—	—	4,3	1,7	2,4	4,8	2,0

Diese Analysen betreffen:

1) Den Thon des Medway-Flusses, welcher das Portlandcement liefert, nach Feichtinger.

2) Den Thon der von Schafhäutl analysirten Sheppey-Steine.

3) Den Thon eines Kalksteins aus Essex, nach Knauss.

4) Thon aus einem Yorkshirer Kalksteine. — Alkalien hat Knauss in diesen beiden Thonen nicht gefunden, obwohl sie im Kalkstein enthalten waren, aber in Verbindungen, welche von Salzsäure zersetzt wurden.

5) bis 9) Den Thon zweier Mergel (5 und 6), und dreier Kalksteine (7 bis 9) aus Bayern, nach Feichtinger.

Ueber die Qualität der hydraulischen Kalke, welche die Thone 3 und 4 liefern, finden sich keine nähere Angaben, aber die Producte von 1 und 2 und 5 bis 9 sind uns in dieser Beziehung bekannt. Das beste hydraulische Product liefert Nr. 1 (Portlandcement), nach diesem kommt Nr. 5 — ein hydraulisches Product, welchem von den Ingenieuren und Architekten des bayerischen Eisenbahnbaues stets der Vorzug vor den übrigen gegeben wurde. — Die Qualität desselben ist um so auffallender, als der Mergel, aus dem der hydraulische Kalk gewonnen wird, nur 19 Proc. Thon enthält. Die Qualität von Nr. 2 (Romancement) ist bekanntlich gleichfalls gut. Nr. 6 ist ein schnell anziehender, aber bei weitem nicht so ergiebiger hydraulischer Kalk, Nr. 7 und 8 sind wieder eine geringere Qualität als die vorige, und ganz eigener Natur ist Nr. 9. Dieser aus einem natürlich vorkommenden Mergel mit 27 Proc. Thongehalt gebrannte hydraulische Kalk zieht sehr langsam an, erhärtet nach dem Anmachen zu Mörtel sofort unter Wasser gebracht fast gar nicht, hingegen nach dem Anmachen mehrere Tage der Luft ausgesetzt zieht er an, und zerfällt in Wasser gebracht nicht mehr, sondern erreicht eine sehr bedeutende Festigkeit. Diese Eigenthümlichkeiten hängen etwa nicht von einem gewissen Grade des Brennens ab, — man hat bei diesem Materiale alle Hitzgrade versucht, um ihm das allzu langsame Anziehen zu benehmen und ihn auch unmittelbar in Wasser gebracht gestehen zu machen, — aber umsonst.

Man wird in der Mehrzahl der Fälle aus der Zusammensetzung des Thons einen Schluss ziehen können, welchen die Erfahrung bestätigen wird, wenn man annimmt, dass der geeignetste Thon zur Fabrikation von hydraulischem Kalke derjenige sei, welcher sich in seiner Zusammensetzung dem Thone des Portlandcements nähert, mithin ein Silicat oder ein Gemenge von Silicaten darstellt, in welchem neben Thonerde auch beträchtliche Mengen Eisenoxyd an Kieselerde gebunden sind. — Der Eisengehalt eines Mergels für sich ist hierbei nicht entscheidend, es muss jedesmal darauf Rücksicht genommen werden, ob das Eisen zur Constitution des Thones gehört oder nicht, was durchschnittlich dadurch entschieden wird, ob die in einem Material enthaltene Eisenverbindung in Salzsäure löslich ist oder nicht. — Das in einem Thone oder in einem Mergel enthaltene Eisen, welches in Salzsäure löslich ist, darf mehr als schädlich denn als nützlich für einen hydraulischen Kalk angesehen werden. Nur für den Fall, als ein Thon oder Mergel von solchen Silicaten, welche durch Salzsäure zersetzt werden, beträchtliche Mengen enthielte, wird der Schluss aus dem Rückstande überhaupt, welchen die Salzsäure lässt, auf die Qualität des hydraulischen Kalkes unsicher werden, doch die Erfahrung lehrt, dass dies nur der weit seltenere Fall sein wird.

Ein Gehalt an Alkalien im Thone kann immer nur günstig wirken, doch hat man die Wichtigkeit der Alkalien im Cemente früher

jedenfalls überschätzt, denn die Erfahrung lehrt, dass zwei hydraulische Kalke bei gleichem Alkaligehalte und richtigem Grade des Brennens in ihrer Qualität sehr verschieden sein können. Hinge die Qualität eines Cementes wesentlich von seinem Gehalte an Alkalien ab, so müssten diese schon der Menge nach viel mehr betragen, die meisten hydraulischen Kalke enthalten aber bloss einige Procente davon.

Was die chemische Zusammensetzung des Kalkes anlangt, der mit einem gegebenen Thone gebrannt hydraulischen Kalk liefern soll, so ist darauf zu sehen, dass er möglichst rein sei. Die Erfahrung hat gezeigt, dass in den Mergeln eine grössere Beimengung von kohlensaurer Magnesia schädlich wirkt. Es ist kein brauchbarer Mergel bekannt, welcher von den beiden genannten alkalischen Erden eine Mischung zeigte, wie wir sie in den Dolomiten kennen. Die gleich folgenden Analysen von hydraulischen Kalksteinen zeigen, dass in allen die kohlensaure Magnesia nur einen kleinen Bruchtheil des vorhandenen kohlensauren Kalkes beträgt. Die Kreide, welche zur Bereitung des Portlandcementes verwendet wird, ist fast reiner kohlensaurer Kalk und enthält nicht mehr als 1 Proc. kohlensaure Magnesia. Dies widerspricht anscheinend einem Ausspruche von Fuchs, der aus gebranntem Dolomit und amorpher Kieselerde ein gutes hydraulisches Product erhielt. Hierbei kam aber der Dolomit mit der Kieselerde nicht im Feuer, sondern nur im Wasser in Berührung. Kieselerde oder Silicate mit Dolomit gebrannt, geben immer sehr schlechte hydraulische Producte; die im Feuer sich bildenden magnesiahaltigen Silicate scheinen nicht die hydraulischen Eigenschaften der entsprechenden Kalksilicate zu besitzen.

Der Grad des Brennens der Gemenge aus Thon und kohlensaurem Kalke hat bekanntlich einen sehr grossen Einfluss auf die Güte des hydraulischen Products und verlangt eine besondere Rücksicht, die wesentlich von der Beschaffenheit des sogenannten Thones abhängt. — Um die Bildung der hydraulischen Kalke durch Brennen zu verstehen, ist es nothwendig, die Zusammensetzung einiger Kalksteine, welche zu hydraulischem Kalk benutzt werden, im gebrannten und ungebrannten Zustande kennen zu lernen (s. die Tabelle auf folgender Seite).

C. Knauss hat drei hydraulische Kalke vor und nach dem Brennen (s. folgende Seite) analysirt:

I. Kalkstein aus der Grafschaft Kent; er ist gelbbraun, reichlich mit Kalkspathkrystallen besetzt und von mässiger Härte.

II. Kalkstein aus Essex, ähnliches Aussehen wie I.

III. Kalkstein aus Yorkshire; er ist bläulich grau, und härter als die beiden anderen.

G. Feichtinger[1]) untersuchte mehrere bayerische hydraulische Kalke, welche aus Mergel, wie er in Bayern sehr häufig vorkommt, gebrannt werden; auch analysirte er die hierzu verwendeten Mergel, so-

[1]) Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehrerer bayerischen hydraulischen Kalke im Vergleich zu Portlandcement von G. Feichtinger. Aus den Abhandlungen der naturwissenschaftlich-technischen Commission bei der k. bayerischen Akademie der Wissenschaften in München 1858, S. 331.

		Vor dem Brennen.			Nach dem Brennen.		
		I.	II.	III.	I.	II.	III.
In Salzsäure unlöslich.	Quarz	6,0	12,3	9,2	6,2	8,3	11,0
	Kieselerde	10,5	9,0	8,1	0,3	0,5	2,8
	Eisenoxyd	1,2	1,9	2,1	1,3	1,7	4,4
	Thonerde	2,5	2,4	3,8			
		20,2	25,6	23,2	7,8	10,5	18,2
In Salzsäure löslich.	Kieselerde	0,7	0,6	0,5	19,4	17,4	9,1
	Eisenoxyd	11,6	6,3	2,3	9,2	12,4	7,1
	Thonerde	4,3	1,1	1,6	7,3	4,6	9,8
	Kohlensaurer Kalk	52,4	57,8	68,7	48,2[1]	46,1[1]	49,6[1]
	Kohlensaure Magnesia	7,0	5,7	2,3	2,7[2]	3,7[2]	1,6[2]
	Kali	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9	0,8
	Natron	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2
	Kohlensäure	—	—	—	3,4	0,7	2,7
	Wasser	2,8	1,8	0,4	—	—	0,9
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

[1] Kaustischer Kalk. — [2] Kaustische Magnesia.

wie das englische Portlandcement und den Thon, der zur Bereitung des letzteren dient.

In I. sind die Analysen der Rohmaterialien zusammengestellt, aus denen die hydraulischen Kalke gebrannt werden.

In II. sind *A* Portland-Cement 1. von Hopfgärtner, 2. von Feichtinger analysirt; *B* bis *F* sind bayerische hydraulische Kalke, aus den unter I. mit gleicher Bezeichnung aufgeführten Rohmaterialien gebrannt.

I.

		A. Thon vom Medway-Flusse.	*B.*	*C.*	*D.*	*E.*	*F.*
In Salzsäure löslich.	Wasser	—	1,04	4,12	6,12	2,28	1,06
	Kohlensaurer Kalk	—	55,87	59,33	68,02	61,08	73,11
	Kohlensaure Magnesia	—	0,60	0,88	1,60	1,08	2,13
	Manganoxydul	—	Spuren	—	—	0,40	Spuren
	Eisenoxyd	—	5,03	6,93	2,61	4,95	2,24
	Thonerde	—	1,16	4,07	5,13	2,83	1,06
	Phosphorsäure	—	—	—	Spuren	Spuren	0,44
	Schwefelsäure	—	0,74	1,02	1,08	0,26	0,82
In Salzsäure unlöslich.	Kalk	0,75	0,70	Spuren	Spuren	—	0,84
	Magnesia	—	Spuren	Spuren	—	—	Spuren
	Eisenoxyd	14,80	2,04	1,10	1,30	1,36	2,30
	Thonerde	11,64	2,60	1,63	1,04	0,80	2,88
	Kieselerde	68,45	29,19	20,14	12,70	24,05	12,10
	Kali	1,90	0,35	0,28	0,24	0,35	0,36
	Natron	2,10	0,50	0,46	0,62	0,50	0,53
		99,60	99,82	99,96	99,46	99,87	99,94

II.

		A 1.	A 2.	B.	C.	D.	E.	F.
In Salzsäure löslich.	Wasser . . .	1,00	0,96	0,72	1,47	0,68	1,20	1,38
	Kalk	54,1	54,40	44,96	46,07	52,46	47,53	50,40
	Magnesia . .	0,75	0,86	1,52	0,90	0,50	2,04	1,24
	Manganoxyd .	Spuren	—	Spuren	—	—	0,56	Spuren
	Eisenoxyd . .	5,30	5,50	5,83	5,00	8,07	7,34	8,64
	Thonerde . .	7,75	7,36	6,43	7,13	7,43	4,15	4,71
	Kohlensäure .	2,15	2,80	4,52	1,38	2,25	5,58	4,61
	Phosphorsäure	0,75	Spuren	—	Spuren	Spuren	Spuren	0,52
	Schwefelsäure	1,00	1,12	1,20	1,96	1,30	0,40	1,10
	Kali	1,10	0,86	0,45	0,25	0,30	0,48	0,50
	Natron . . .	1,66	1,76	0,64	0,56	0,78	0,60	0,73
In Salzsäure unlöslich.	Eisenoxyd . .	—	—	0,40	0,58	0,28	0,80	Spuren
	Thonerde . .	—	0,37	0,74	0,36	0,83	0,60	0,70
	Kieselerde . .	22,23	23,72	32,60	34,07	25,21	28,56	25,29
	Thon, Sand .	2,20	—	—	—	—	—	—
		100	99,73	100,01	99,75	100,09	99,84	99,72

(Feichtinger bemerkt hierzu, dass bei allen der grösste Theil der Kieselsäure nach dem Brennen in Salzsäure löslich gewesen sei; er bestimmte aber gleich die Menge Kieselsäure auf einmal, indem er die durch Salzsäure zersetzte Masse eindampfte und dadurch die Kieselerde in den unlöslichen Zustand überführte.)

Nach diesen sind die natürlichen wie die künstlichen hydraulischen Kalksteine im ungebrannten Zustande Gemenge, hauptsächlich von kohlensaurem Kalk mit Kieselerde, oder besser, mit einem Silicate. Beim Brennen der Kalksteine müssen beide Gemengtheile, wenn der Kalk einmal seine Kohlensäure abgegeben hat, gerade so aufeinander wirken, wie eine starke Base auf ein Silicat, d. h. es wird aufgeschlossen. Der hydraulische Kalkstein ist deshalb nach dem Brennen zum grössten Theile in Salzsäure löslich. Dass die Kieselerde und die Silicate nur im aufgeschlossenen Zustande (gallertartig) mit dem Kalk einen hydraulischen Mörtel bilden, hat Fuchs zuerst nachgewiesen. Das Aufschliessen mit Kalk ist gleichbedeutend mit Bildung einer Verbindung der Kieselerde oder des Silicates mit Kalk, einer Verbindung, welche durch Säuren zersetzt wird. Es giebt Silicate, welche durch blosses Glühen so verändert werden, dass sie danach von Säuren angegriffen werden, und diese können dann auch durch blosses Erhitzen in Cemente umgewandelt werden.

Solche Thone aber werden selten sein, und kommen bei der Cementfabrikation nicht wesentlich in Betracht. Wie wir weiter unten sehen werden, beruht die Erhärtung der hydraulischen Kalke unter Wasser auf der Bildung sehr basischer Kalkhydrosilicate. Die Einwirkung zwischen Silicat und Kalk darf deshalb im Feuer nicht so weit gehen, dass die gebildete Verbindung auf nassem Wege keinen Kalk mehr aufzunehmen vermag. Die im Feuer mit den Silicaten sich verbindende Kalkmenge wird verschieden bei verschiedenen Silicaten (Thonen) sein müssen, und wird am besten durch die Erfahrung ermittelt, indem man ein und dasselbe Material bei verschiedenen Hitz-

graden brennt. Sehr leichtflüssige Thone, welche sich durch zu heftiges Feuer leicht todt brennen, werden aus dem nämlichen Grunde mit gutem Erfolge bei niedriger Temperatur, aber während einer längeren Zeit gebrannt. Unter allen Umständen jedoch muss die Hitze so hoch getrieben und so lange fortgesetzt werden, dass die Kohlensäure entweicht und Aetzkalk gebildet wird.

Nach dem Brennen werden die hydraulischen Kalke zu Pulver gemahlen oder gestampft, weil sie in ganzen Stücken mit Wasser nicht zerfallen, und sich nicht merkbar erwärmen; sie werden in Fässer gut verpackt, um sie soviel als möglich vor den Einwirkungen der Kohlensäure und des Wassers der atmosphärischen Luft zu schützen, wodurch sie an ihren hydraulischen Eigenschaften sehr verlieren (s. unten).

Einen grossen Einfluss auf die Güte eines hydraulischen Kalkes hat, nach Pettenkofer [1]) auch die physikalische Beschaffenheit des Pulvers. Nach ihm erlangt derjenige hydraulische Kalk die grösste Festigkeit, dessen Theile sich am dichtesten zusammenlegen. Dies wird offenbar bedingt durch die Form der kleinen Theilchen des Pulvers. Pettenkofer brachte Proben mit Terpentinöl befeuchtet unter das Mikroskop und fand, dass das Pulver von einem bayerischen hydraulischen Kalke aus rundlichen Körnchen und das des Portlandcements aus feinen Blättchen bestand. Es berühren sich daher beim Portlandcement Flächen, beim bayerischen hydraulischen Kalke aber Punkte, daher entstehen beim letzten viel mehr Zwischenräume als beim ersten. Das specifische Gewicht des bayerischen hydraulischen Kalkes war 2,72, das des Portlandcements 3,05. Ein Gläschen mit dem bayerischen hydraulischen Kalke gefüllt, fasste 17,53 Grm.; gemäss dem ermittelten specifischen Gewichte hätte dasselbe Gläschen 19,63 Grm. Portlandcement fassen sollen, es fasste aber in Folge der Fähigkeit dieser Pulvertheilchen, sich dichter aneinander zu legen, 31,78 Grm. oder anders ausgedrückt, ein bayerischer Cubikfuss fasste 45 Pfund vom bayerischen hydraulischen Kalk; nach dem specifischen Gewichte berechnet, sollte ein bayerischer Cubikfuss 50 Pfd. Portlandcement aufnehmen, er fasste aber 83 Pfd., also 33 Pfd. mehr. Fehling prüfte eine grössere Reihe von Cementen auf ihr Gewicht und Volumen, und fand ebenfalls, dass die Dichtigkeit der Theile eines hydraulischen Kalkes einen grossen Einfluss auf die Güte desselben äussert.

Bei theilweiser Schmelzung (Verglasung) des Thones haben die hydraulischen Kalke auch nur einen geringen, oft kaum merklichen alkalischen Geschmack, z. B. Portlandcement. Nach einer Mittheilung von Schafhäutl kosten die Bauleute in England die Cemente und ziehen die vom mildesten Geschmack den stärker alkalisch schmeckenden vor. Erstere werden in Folge der Sinterung des Thones gewöhnlich auch die schwersten (dichtesten) sein.

Beim Aufbewahren an der Luft verhalten sich die hydraulischen Kalke sehr verschieden. Pettenkofer fand, dass ein bayerischer hydraulischer Kalk um 4,47 Proc., Portlandcement nur um 0,65 Proc. an Gewicht zugenommen hatte. Portlandcement zieht also nur langsam aus der Luft Wasser und Kohlensäure an, weil bei demselben der thonige Bestandtheil geschmolzen und so der Kalk gleichsam durch eine

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 358.

Glasdecke vor der Kohlensäure und dem Wasser der Luft geschützt ist. Es ist daher Sorge zu tragen, dass die hydraulischen Kalke von geringer Dichtigkeit, wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden sollen, bevor sie zu Mörtel verwendet werden, immer gut geschützt seien vor den Einflüssen der Kohlensäure und des Wassers der atmosphärischen Luft. Ein an der Luft verdorbener hydraulischer Kalk kann durch Brennen nicht wieder hergestellt werden, obwohl dieses Mittel von Einigen vorgeschlagen wurde.

Die Anwendung der hydraulischen Kalke ist wesentlich zur Herstellung eines hydraulischen Mörtels, d. i. eines Mörtels, welcher in Wasser nicht erweicht, sondern im Gegentheile zu einer steinartigen Masse erhärtet. Er dient deshalb allgemein zu allen Mauerungen unter Wasser und wo man eine der Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit widerstehende Bekleidung oder Verkittung nöthig hat.

Mit Bezug auf den Anfangs erörterten Unterschied von Cement und hydraulischem Kalk lässt sich auf zwei verschiedene Arten hydraulischer Mörtel bereiten.

1) Entweder setzt man einem Brei von fettem oder magerem Kalke verschiedene Zuschläge (Cemente) zu, welche demselben die Eigenschaft ertheilen, in Wasser zu erhärten, wie Puzzolane, Trass, Santorin, Hohofenschlacken, gebrannten Thon u. s. w.

2) Oder man rührt einfach künstlichen oder natürlichen hydraulischen Kalk mit so viel Wasser an, dass er einen Brei giebt.

Je nach seiner Bestimmung kann der hydraulische Mörtel entweder unvermischt für sich oder, wie der gewöhnliche Kalkmörtel, mit einer gewissen Menge Sand gemengt angewendet werden. Guter hydraulischer Mörtel zieht auch ohne Sandzusatz keine Risse, wenn er unter Wasser erhärtet. Man kann daher in denjenigen Fällen, wo er stets vom Wasser bedeckt bleibt, den hydraulischen Kalk ohne allen Zusatz anwenden; indess würde eine derartige Verwendung zu kostspielig werden. Bei Mauerungen und Ausfüllungen unter Wasser nimmt man auf 1 Thl. Cement 1, 2 selbst 3 Thle. Sand, bei Herstellung sogenannter Betons in den Flüssen mischt man Cementpulver mit Geröll in ähnlichen Verhältnissen, je nach der Güte des ersteren und nach dem Grade der Festigkeit, den man erreichen will. Bei Anwendungen an der Luft, wie zum Verputz u. s. w. ist es nothwendig, dem Cemente Sand beizusetzen, weil er sonst beim Austrocknen gern rissig wird. Wie viel Sand man demselben zusetzen darf, richtet sich nach der Natur des reinen hydraulischen Mörtels; mancher verträgt eine bedeutende Menge Sand, oft das anderthalbfache seines Gewichts und mehr. Bei sehr schnell erhärtenden Cementen wird der Sand mit dem trocknen Pulver gemengt und erst dann Wasser zugesetzt.

Erhärtet ein hydraulischer Mörtel schnell, so darf derselbe auch stets nur in kleinen Mengen auf einmal mit Wasser angerührt werden, und man muss ihn dann rasch auf die vorher nassgemachten Gegenstände auftragen. Braucht derselbe längere Zeit zum Erhärten, so kann man ihn schon in grösseren Mengen auf einmal mit Wasser anrühren.

Guter hydraulischer Mörtel, gleichviel ob aus hydraulischem Kalk oder aus Cement und Kalk bereitet, fängt schon nach kurzer Zeit an zu erhärten, ohne merklich an Volumen zuzunehmen. Er wird nach und nach so fest, dass zwei damit zusammengekittete Steine, nach mo-

natelangem Verweilen in Wasser, eher zu zerbrechen als von einander zu trennen sind. Namentlich befördert ein auf die Masse gleichzeitig ausgeübter Druck, wodurch die Theilchen einander mehr genähert werden, die bindende und auch erhärtende Eigenschaft der hydraulischen Mörtel sehr wesentlich. Dies wird von selbst bei Mauerungen durch das Gewicht der auf einander liegenden Steinmassen hervorgebracht.

Versuche über die Festigkeit, sowohl von reinem wie von mit Sand gemengtem hydraulischen Kalk bei seiner Verwendung zur Bildung grosser Platten u. s. w., und zur Verbindung von Ziegel- und Bruchsteinen sind von Schafhäutl[1]) und Garthe[2]) veröffentlicht worden, welche darthun, dass das beste Portlandcement alle anderen an Festigkeit übertrifft; er wird zwar langsamer fest als das Romancement und andere, aber bedeutend härter als dieses. Mit der Zunahme des Sandzusatzes nimmt auch der Grad der Festigkeit ab. Die Versuche wurden in England in der Art ausgeführt, dass z. B. Blöcke von derselben Grösse gemacht wurden, um mittelst einer hydraulischen Presse die Wiederstandsleistung zu bemessen, welche sie dem Zermalmen oder Zerdrücken entgegensetzten. Der Block aus reinem Portlandcement wurde bei einer Belastung von 75 Tonnen noch nicht zerdrückt.

1 Thl. Portlandcement und 2 Thle. Sand wurden zerdrückt bei	45	Tonnen
1 Thl. Portlandcement und 3 Thle. Sand wurden zerdrückt bei	25	„
Reiner Romancement wurde zerdrückt bei . . .	27	„
1 Thl. Romancement und 2 Thle. Sand wurden zerdrückt bei	3	„

An der Luft angewendet, erlangen manche hydraulische Mörtel eine sehr bedeutende Festigkeit, wie z. B. der Portlandcement; andere werden wiederum nicht viel fester als der gewöhnliche Luftmörtel, letzteres tritt namentlich bei solchen ein, die sehr langsam Wasser binden und daher der Erhärtungsprocess sehr verlangsamt ist; bei solchen ist es sehr vortheilhaft, sie öfters zu benetzen.

Hydraulischer Mörtel wird auch häufig angewendet, um wasserdichtes Mauerwerk oder sonst wasserdichte Gegenstände herzustellen. Die Eigenschaft wasserdicht zu sein, haben die Producte aus hydraulischem Kalke aber nicht unter allen Umständen. Um sich zu überzeugen, in wie weit Cement wasserdicht ist, braucht man nur einen guten hydraulischen Kalk mit Wasser anzumachen, den Brei in eine Porcellanschale zu giessen, die möglichst dünn mit Fett bestrichen ist, so dass die Adhäsion des Wassers aufgehoben ist, und so erhärten zu lassen. Nach mehreren Tagen kann man durch sehr gelindes Erwärmen der Schaale den erhärteten Cementkuchen herausnehmen, um ihn an der Luft etwas austrocknen zu lassen. Man wird finden, dass er auf seiner Oberfläche, welche während des Erhärtens der Luft zugekehrt war, bei der Benetzung fast kein Wasser ansaugt, während die dem Porcellan zugekehrte Fläche, vorausgesetzt, dass sie nicht zu viel mit Fett imprägnirt ist, Wasser ansaugt. Dass der erhärtete Cement nicht

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXII, S. 186 u. 267. — [2]) Ebendas. Bd. CXXIV, S. 121.

durch seine ganze Masse hindurch wasserdicht ist, zeigt sich auch sofort, wenn man einen solchen Cementkuchen zerschlägt; nur die Oberfläche ist wasserdicht, im Innern saugt er begierig Wasser ein. Die wasserdichte Schliessung der Oberfläche erfolgt dadurch, dass sich mit dem Wasser theils in ihm gelöste theils sehr feine suspendirte Theile des Cementes an die Oberfläche ziehen und zu einer Kruste erhärten. Die Ausscheidung und Erhärtung von kohlensaurem Kalke auf der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche trägt jedenfalls viel dazu bei, aber auch der mechanische Druck, welcher durch Reiben und Glätten auf die Oberfläche des Mörtels mit der Kelle (Maurerhobel) ausgeübt wird, ist von sehr grossem Einflusse. Wenn z. B. ein Wandverputz aus Cement so weit angezogen hat, dass die Oberfläche mit einer harten Fläche (Maurerhobel) gerieben werden kann, ohne die darunterliegende Masse mehr merklich zu verschieben, so treten bei dem nun folgenden Reiben und Glätten auf der Oberfläche der Wand Wasser und Luftblasen hervor, die zuvor nicht sichtbar waren. Das Wasser und die Luft befanden sich vor dem Reiben unter der Oberfläche, durch das Reiben werden die festen Theile des Mörtels näher an einander und Wasser und Luft in eben diesem Maasse herausgedrückt und die Poren mit den feineren Theilen des Mörtels und dem Wasser nach und nach zugeschmiert. Das heraustretende Wasser ist aber nicht reines Wasser, sondern wesentlich Kalkwasser, welches theils von den Cementtheilchen absorbirt, theils durch die Kohlensäure der Luft in amorphen kohlensauren Kalk umgewandelt wird, der dann allmälig in den krystallinischen Zustand übergeht. In dem Maasse, als Wasser an der Oberfläche verdunstet und Kalk absetzt, rückt neues Kalkwasser aus dem Innern der Masse nach, um denselben Process durchzumachen. Aus diesen beiden Gründen ist jeder (auch der gewöhnliche Kalk-) Mörtel nach dem Austrocknen an der Luft an der Oberfläche viel härter als im Innern seiner Masse. Wenn die Oberfläche eines hydraulischen Mörtels wasserdicht geworden ist, so hört die Verdunstung von Wasser von der Oberfläche aus fast gänzlich auf und das Wasser bleibt, wenn es nicht auf anderen Wegen, z. B. durch die Poren des Baumaterials, sich in anderen Richtungen entfernen kann, in der Masse zurück. Bleibt das Wasser in der Masse und unterliegt diese der Frostkälte, so wird sie in der Regel in Folge des Gefrierens zersprengt. Diese Verhältnisse erklären, warum namentlich sehr glatte und fette Cementverputze an Häusern oft nach jedem Winter abfallen, während magere mit rauher und deshalb mehr poröser Oberfläche ausdauern. Bei Herstellung von Gegenständen aus Cement, welche in der Luft unserer Winter ausdauern sollen, ist deshalb jederzeit darauf zu achten, dass der grössere Theil des Wassers im Mörtel verdunsten könne, ehe Frostkälte eintritt.

Merkwürdig sind auch die theils zerstörenden, theils hindernden Einwirkungen des Meerwassers auf manche hydraulische Mörtel. Ueber die Ursachen derselben scheint man noch nicht im Klaren zu sein; aber die Thatsache steht fest, dass es hydraulische Mörtel giebt, welche im süssen Wasser ausgezeichnet fest werden, im Meerwasser aber entweder gar nicht fest werden, oder im Laufe der Zeit wieder allen Zusammenhang verlieren. Jeder hydraulische Kalk muss in dieser Hinsicht empirisch geprüft werden. Dies war der Grund, warum man zum Bau der grossen Londoner Docks lieber die seit einem Jahr-

tausend erprobte Puzzolane aus Italien holte, anstatt den im Lande erzeugten ausgezeichneten Portlandcement zu verwenden.

Vicat[1]) ist der Ansicht, dass durch den Gehalt des Meerwassers an schwefelsaurer Magnesia der grösste Theil des freien Kalks in schwefelsauren Kalk übergeführt und dafür Magnesia aus dem Meerwasser abgeschieden werde; dies könnte verhindert werden, wenn sich auf der Oberfläche des Mörtels durch den Kohlensäuregehalt des Meerwassers eine Kruste von kohlensaurem Kalk bilde, wodurch das Meerwasser nicht in das Innere der hydraulischen Mörtel eindringen könnte.

Malaguti und Durocher[2]) stellten Versuche darüber an, welche beweisen, dass das Meerwasser sehr verschieden auf die nämlichen hydraulischen Mörtel einwirke; sie geben aber über die Ursachen keine Aufklärung.

Rivot und Chatoney[3]) schreiben den im Meerwasser enthaltenen Gasen und Salzen die häufige Beschädigung der Meeresbauten zu, namentlich den Einwirkungen der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs und der Magnesiasalze, sie empfehlen als Schutzmittel einen Ueberschuss von Kalk, dieser Ueberschuss muss aber im Verhältniss zum Gehalte an diesen Bestandtheilen des Meerwassers stehen; bei zu viel Kalk würde zu viel Kalk aufgelöst werden und dadurch der Mörtel sehr porös werden.

Kuhlmann[4]) hat einen Zusatz von Wasserglas zu hydraulischem Mörtel empfohlen, wodurch demselben grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Meerwassers ertheilt würde.

Feichtinger hat mehrere Versuche angestellt über die Einwirkungen verschiedener Lösungen von Salzen in Wasser. Er nahm zu den Lösungen immer einen Theil trockenes Salz auf 40 Thle. Wasser, dabei beobachtete er:

1) Der Erhärtungsproces der hydraulischen Mörtel wird durch sämmtliche Salzlösungen verlangsamt und durch viele bei manchen sogar ganz verhindert.
2) Wurden die hydraulischen Mörtel mit wässerigen Lösungen von Chloriden des Kaliums, Natriums und Calciums angemacht, so erlangte keiner die Härte wie in reinem Wasser, die meisten nur die Härte gewöhnlicher Luftmörtel.
3) In Lösungen von schwefelsauren Salzen erlangen die hydraulischen Mörtel beinahe die gleiche Härte wie in reinem Wasser.
4) Die Gegenwart von kohlensauren Salzen im Wasser kann nur von Vortheil sein, indem die hydraulischen Mörtel dadurch eine ebensogrosse, wenn nicht grössere Härte erlangen, wie in reinem Wasser.
5) So lange noch freier Kalk in den hydraulischen Mörteln enthalten ist, wirkt derselbe zersetzend auf die gelösten Magnesisalze, und die Masse erlangt keine Festigkeit.
6) In Lösungen von salpetersauren Salzen wurden die bayerischen hydraulischen Mörtel nicht härter wie Luftmörtel; dagegen wurde das Portlandcement ebenso hart wie in reinem Wasser.

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 105; Polyt. Centralbl. 1854, S. 382.
[2]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 183; Polyt. Centralbl. 1854, S. 1245.
[3]) Compt. rend. T. XLIII, p. 302; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 352.
[4]) Compt. rend. T. XLV, p. 738 et 787; T. XLVI, p. 920; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 235.

7) Wurden die hydraulischen Mörtel mit Lösungen von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron angemacht und in derartigen Lösungen aufbewahrt, so löste sich eine beträchtliche Menge Kieselerde und eine Spur Thonerde auf.

Theorie der Erhärtung.

Die Grundlage aller wissenschaftlichen Erkenntniss über den Vorgang des Erhärtens der verschiedenen Wassermörtel bilden die Versuche von Fuchs, der zuerst nachwies, dass es wesentlich auf einer chemischen Verbindung zwischen aufgeschlossener Kieselerde und Kalkhydrat beruhe, welche unter dem Einflusse des Wassers allmälig erfolgt.

Die amorphe Kieselerde, wie sie bei der Zersetzung von Silicaten durch Salzsäure oder durch Präcipitation mittelst Salmiak aus einer Wasserglaslösung nach gehörigem Aussüssen und Trocknen in Form eines höchst feinen in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslichen Pulvers als amorphe Kieselerde erhalten wird, erhärtet mit ihrem halben Gewichte Kalkhydrat gemengt unter Wasser binnen 4 bis 5 Wochen zu einer sehr festen Masse, während Quarz oder Bergkrystall, überhaupt krystallinische Kieselerde, welche in ätzenden und kohlensauren Alkalien unlöslich ist, mit Kalkhydrat unter Wasser auch nach viel längerer Zeit nicht den mindesten Zusammenhang gewinnt. Mit Salzsäure behandelt, bildet das Product aus amorpher Kieselerde und Kalk nach dem Erhärten eine Gallerte, während das Gemenge aus krystallinischer Kieselerde und Kalkhydrat beim Behandeln mit Salzsäure das angewandte Quarzpulver u. s. w. im Rückstande unverändert erkennen lässt. Auffallend verschieden von dem Quarz verhält sich der in der Natur vorkommende Opal, welcher wesentlich amorphe Kieselerde mit etwas Wasser ist; er zieht zwar langsamer mit Kalk unter Wasser an, als präcipitirte Kieselerde, giebt aber zuletzt vermöge seiner grösseren Dichtigkeit oder Cohärenz ein merklich consistenteres Product, welches ebenfalls die Eigenschaft hat, mit Salzsäure zu gelatiniren. Deshalb geben auch Gemenge aus krystallinischem und amorphem Quarz, wie z. B. der Feuerstein ist, Cemente. Da der Quarz blos seines krystallinischen Zustandes halber oder, richtiger ausgedrückt, wegen seiner Unfähigkeit, sich in diesem Zustande mit Alkalien auf nassem Wege zu verbinden, kein Cement ist, so kann man ihn dadurch zu einem Cemente machen, dass man ihn zuerst mit etwas Kalk gemischt im Feuer erhitzt (aufschliesst), wodurch in Folge der Bildung eines Kalksilicates mit überschüssiger Kieselerde letztere amorph und auf nassem Wege mit Basen verbindbar wird, und erst dann im Wasser mit Kalkhydrat behandelt. Auf diese Weise erhielt Fuchs auch wirklich eines der besten Producte. Er hat 3 Thle. fein pulverisirten Quarz und 1 Thl. Kalk gemengt und vor dem Gebläse einer so starken Hitze ausgesetzt, dass die Theile anfingen zusammenzusintern und sich zu verglasen. Diese Masse wurde wieder sehr fein zerrieben, mit Kalk im Verhältniss = 6 : 1 gemengt und unter Wasser gebracht. Diese Masse war nach Verlauf von 5 Minuten so fest geworden, dass sie beinahe dem Marmor gleichkam. Man könnte vielleicht dem Quarz etwas mehr Kalk zusetzen, als Fuchs angiebt; aber man muss sich doch in Acht nehmen, dass ein gewisses Maass nicht überschritten wird, weil die Kieselerde, wenn sie, wie schon oben beim

Brennen erwähnt wurde, vor der nassen Cementation zu viel Kalk aufgenommen hat, bei dieser nicht mehr so viel bindet. Dieses beobachtete Fuchs namentlich am Wollastonit, welcher aus $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3$ besteht. Dieses Silicat, welches schon, ohne geglüht worden zu sein, mit Säuren eine Gallerte bildet, bindet Kalk auf nassem Wege gar nicht. Wird es geschmolzen, wodurch die Eigenschaft, mit Säuren zu gelatiniren, bei demselben noch mehr erhöht wird, so verhält es sich zwar merklich besser, liefert aber doch kein sehr gutes Product.

Etwas Anderes sei es, sagt Fuchs, wenn ein Theil des Kalkes durch Thonerde ersetzt wird. Es kann dann selbst verhältnissmässig weniger Kieselerde vorhanden sein, ohne dass der Körper aufhört als Cement zu dienen. Als Beleg hierfür führt Fuchs den Prehnit an. Dieser enthält in 100 Thln. 44 Kieselerde, 27,2 Kalk, 24,5 Thonerde und 4,3 Wasser und ist daher beinahe ein neutrales Silicat. Den Säuren wiedersteht er hartnäckig; wenn er aber stark geglüht oder geschmolzen worden ist, so löst er sich vollkommen in Salzsäure auf und bildet eine Gallerte. Mit Kalk erhärtet er dann stark in Wasser, er zieht aber damit fast gar nicht an, wenn er nicht zuvor durchs Feuer gegangen ist.

Die Stelle der Kieselerde können verschiedene kieselsaure Salze (Silicate) vertreten. Dazu gehören als die wichtigsten namentlich alle sogenannten Thone (s. S. 863).

Fuchs hat bei seinen Untersuchungen auch auf einige andere Bestandtheile die im hydraulischen Mörtel vorkommen und denen man oft eine wichtige Rolle beim Erhärten beigelegt hat, Rücksicht genommen. Das Eisenoxyd, welches von Einigen als die *conditio sine qua non* betrachtet wurde, wirkt beim Brennen chemisch auf die Kieselerde und verbindet sich damit, wodurch dieselbe so aufgeschlossen wird, dass sie mit Säuren eine Gallerte bildet, wie in manchen Eisenschlacken. Es darf aber nicht in zu grosser Menge vorhanden sein, wie z. B. im Lievrit, der aus 32,2 Kieselerde, 56,5 Eisenoxyd und 11,3 Kalk besteht. Dieses Silicat giebt, auch wenn es geschmolzen wird, kein gutes Cement ab. Dasselbe gilt auch von den Eisenschlacken, welche sehr viel Eisenoxyd enthalten. Ganz indifferent aber verhält sich das Eisenoxyd, wenn es blos einen freien Gemengtheil der hydraulischen Kalke ausmacht, wie in einer grossen Anzahl der gebrannten Mergel. Dafür, dass das Eisenoxyd, von der Kieselerde getrennt, werthlos, ja sogar schädlich in einem hydraulischen Kalke sei, bringt Schafhäutl einen interessanten Beleg bei, indem er erwähnt, dass der Thon des Medwayflusses im feuchten Zustande längere Zeit an der Luft liegend seine graue Farbe in eine röthlich gelbe verändere, dann aber zur Bereitung von Portlandcement nicht mehr tauglich sei. Dasselbe wie vom Eisenoxyd gilt auch vom Manganoxyd.

Die Magnesia lässt sich unter den gehörigen Umständen auf nassem Wege mit der Kieselerde in Verbindung bringen. Diopsid, Tremolit, Talk und Speckstein mit Kalk in Berührung, bekamen unter Wasser weder vor noch nach dem Glühen den mindesten Zusammenhang, aber als dieselben vor dem Gebläse einer so starken Hitze ausgesetzt wurden, als nur hervorzubringen möglich war, lieferten sie ein gutes Resultat. Fuchs glaubt aber solche Silicate nicht als Cemente empfehlen zu dürfen, welche viel Magnesia enthalten, weil ihnen immer schwer beizukommen sein wird. Besser wirkt die Magnesia,

wenn sie auf nassem Wege als Magnesia-haltiger gelöschter Kalk auf ein Cement einwirkt; in den meisten Fällen erhielt Fuchs ein besseres Resultat als mit reinem Kalke.

Die Alkalien vermitteln die Silicatbildung auf nassem Wege. Wenn ein hydraulischer Kalk, der Alkalien enthält, im Wasser erhärtet, so werden die Alkalien zum Theil oder ganz ausgeschieden. Fuchs schreibt den Alkalien keinen directen Einfluss auf das Erhärten des Wassermörtels zu, weil sie sich nicht chemisch mit dem Kalke verbinden. Da sie aber die Kieselerde in einem gewissen aufgeschlossenen Zustande erhalten und ihren Platz allmälig dem Kalke überlassen, so ist ihre Gegenwart als vortheilhaft zu betrachten.

Einen Gehalt an Schwefelsäure in Form von Gyps hält Fuchs für nachtheilig.

Was die Untersuchungen von Fuchs theilweise unerörtert lassen, betrifft die Gründe, warum verschiedene hydraulische Kalke bei gleichem Gehalte an Thon und bei entsprechender Hitze gebrannt, sich doch oft so verschieden im Wasser verhalten und so verschiedene Härte erlangen. Fuchs sagt nur im Allgemeinen, dass die Güte eines hydraulischen Kalkes von einem grösseren oder geringeren Thongehalt herrühre, aber es giebt thatsächlich hydraulische Kalke, bei denen das Verhältniss des Thones zum Kalke ganz gleich, aber ihr Verhalten im Wasser doch sehr verschieden ist.

Auf den Arbeiten von Fuchs fortbauend, haben Spätere sich mit den Unterschieden der einzelnen hydraulischen Mörtel befasst. Mehreres, was hierauf Bezug hat, haben wir bereits oben angeführt, wo von der geeigneten Beschaffenheit des Thones und des kohlensauren Kalkes in den Mergeln und von dem verschiedenen Verhalten dieser Gemenge im Feuer gesprochen wurde. Mehreres, was speciell den Vorgang des Erhärtens betrifft, soll hier noch angeführt werden.

Einige sind geneigt gewesen, anzunehmen, dass die Kieselerde und viele Silicate mit Kalk gebrannt Kalksilicate bilden, welche in Wasser gebracht durch blosse Bindung von Krystallwasser, ähnlich wie gebrannter Gyps, erhärten, und man hat sich dabei wesentlich auf das Verhalten des Portlandcementes berufen und dieses als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung betrachtet. Es ist nicht nöthig, auf eine nähere Kritik der hierüber anfgestellten Ansichten einzugehen, seit durch die Versuche von G. Feichtinger, die derselbe unter Pettenkofer's Leitung angestellt, der thatsächliche Beweis geliefert ist, dass das in dem Portlandcement enthaltene, durch Brennen eines Thones mit Kalk gebildete Silicat zu seiner Erhärtung im Wasser ebenso des Kalkhydrates bedarf, gleich wie Puzzolane und Trass. Feichtinger ist es nämlich gelungen, das Silicat, das eigentliche Cement des Portlandcementes, auf eine sehr einfache Weise von Aetzkalk getrennt, für sich zu beobachten. Mischt man frisches Portlandcement mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zu einem dicken Brei und lässt diese Mischung 8 bis 14 Tage unter öfterem Umrühren stehen, so tritt keine Erhärtung ein. Man bemerkt, dass nach dieser Zeit die Masse des Portlandcementes eine Veränderung erlitten hat; dasselbe lässt sich durch Schlämmen zunächst in zwei Bestandtheile, in ein sehr feines leichtes (etwa 0,4) und in ein etwas gröberes schwereres (etwa 0,6) Pulver trennen. Beide

Bestandtheile unterscheiden sich sowohl in Betreff der physikalischen wie der chemischen Eigenschaften; die Zusammensetzung ist folgende:

	Schwerer Theil	Leichter Theil
Wasser, an Silicate gebunden	3,90	2,61
Wasser, an Kalk gebunden	2,08	4,32
Kalk	45,60	57,38
Kohlensäure	4,16	17,07
Eisenoxyd	9,30	1,78
Thonerde	3,46	4,07
Kieselsäure	31,41	12,10
	99,91	99,33.

Man ersieht, obschon durch Schlämmen natürlich keine exacte Trennung möglich ist, dass der leichtere Theil wesentlich kohlensauren Kalk mit wenig Silicat, der schwerere Theil wesentlich Silicat mit wenig kohlensaurem Kalk enthält.

Beim Anrühren mit Wasser und Liegenlassen unter Wasser erhärteten beide Pulver nicht; wurde ihnen aber $^1/_3$ ihres Gewichtes Kalkhydrat beigemischt, so verhielten sie sich im Wasser wie hydraulische Kalke. Der leichtere Theil erlangte mit Kalkhydrat unter Wasser nur die Härte eines schlechten hydraulischen Mörtels, der schwerere Theil aber die gleiche Härte, wie frisches Portlandcement.

Wenn man hydraulische Kalke mit einer höchst concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak längere Zeit behandelt, so tritt ebenfalls keine Erhärtung ein und es wird ein sehr grosser Theil Kalk in kohlensauren Kalk umgewandelt. Wird dann das überschüssige kohlensaure Ammoniak durch Auswaschen entfernt und die hydraulischen Kalke getrocknet und mit Wasser zu Mörtel angemacht, so erhärten sie nicht, setzt man ihnen aber Kalkhydrat zu, so erhärten sie wie frischer Mörtel.

Dieser Versuch Feichtinger's ist eine höchst bedeutende Thatsache, und sie schützt die Theorie der Erhärtung von Fuchs gegen jede Einrede. Die Untersuchungen von Feichtinger zeigen aber auch weiter, dass in den mit Kalk gebrannten Thonen es nicht die blosse Kieselerde ist, welche mit Kalk auf nassem Wege erhärtet, sondern ein im Feuer gebildetes Silicat, und zwar ein bereits sehr kalkreiches Silicat. Rechnet man in dem durch Schlämmen erhaltenen schwereren Theile des mit kohlensaurem Kali behandelten Portlandcements den kohlensauren Kalk und das Kalkhydrat, soviel der darin noch vorhandenen Kohlensäure und dem Wasser entspricht, hinweg (45,6 minus 11,8 Proc.), so bleiben immer noch 33,8 Thle. Kalk auf 31,4 Thle. Kieselerde, das ist verhältnissmässig mehr Kalk als im Wollastonit.

Was in diesem schwereren Theile des Pulvers, in dem eigentlichen Cemente des Portlandcementes, noch sehr auffällt, ist die Abwesenheit der sonst im Portlandcemente enthaltenen Alkalien. Diese sind bei der Behandlung mit kohlensaurem Kali und dem darauf folgenden Auswaschen vollständig in die Lösung übergegangen. Man ersieht hieraus, dass eine Substanz ein vortreffliches Cement dem Kalkhydrate gegenüber abgeben kann, ohne eine Spur Alkalien zu enthalten. Auch hieraus erhellt, dass die Alkalien in den Cementen keine wesentliche, sondern nur eine vermittelnde Rolle spielen, indem sie entweder auf das Verhalten des Thones im Feuer, oder auf den leichtern Zusammen-

tritt von Kieselerde und Kalk im Wasser einwirken. Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch die bedeutende Erhärtung von geschmolzenem und gepulvertem Wasserglas und Kalkhydrat unter Wasser im Vergleich mit präcipitirter Kieselerde zu betrachten. Alkalihaltige Silicate werden, wie schon Fuchs nachgewiesen hat, durch nasse Cementation mit Kalkhydrat zersetzt, indem an die Stelle der Alkalien Kalk tritt. Würde man ganz amorphe schleimige Kieselerde von gleicher Dichtigkeit, wie im geschmolzenen Wasserglase, darstellen können, so würde man mit solcher Kieselerde und Kalkhydrat und Wasser das gleiche Resultat erzielen.

Der Cohärenzzustand der Substanz, welche als Cement wirkt, ist für den Grad der Erhärtung von ganz allgemeiner Bedeutung. Gleichwie der natürlich vorkommende Opal ein härteres hydraulisches Product giebt, als die präcipitirte pulverige Kieselerde, so ist es auch mit den verschiedenen übrigen Cementstoffen oder Silicaten, je cohärenter und dichter ein Material ist, desto festeren hydraulischen Mörtel wird es liefern. Man lässt sich deshalb ganz mit Recht im Urtheile über die Güte eines Cementes oder hydraulischen Kalkes davon bestimmen, wie viel ein Cubikfuss oder überhaupt ein Volumen des gepulverten Materials wiegt. Verschiedene Hitzgrade beim Brennen der Mergel liefern wesentlich auch deshalb verschiedene Qualitäten hydraulischen Kalkes, weil der Cohärenzzustand des entstehenden Cementes mit der Temperatur sich ändert. Das schnelle Anziehen und schnellere Erhärten schwach gebrannter hydraulischer Kalke, aber deren viel geringere Festigkeit, als bei höheren Graden des Brennens, hängt grösstentheils mit dem Cohärenzzustand des Cementes zusammen, ganz analog dem Verhalten von feinvertheilter präcipitirter Kieselerde und dichtem Opal. Warum man manche hydraulische Kalksteine oder Mergel aber dennoch nur schwach brennen darf, wenn sie nicht ein ganz unbrauchbares, in Wasser gar nicht mehr erhärtendes Product liefern sollen, liegt in der Natur der in ihnen enthaltenen Silicate (des Thones), von denen manche im Feuer nicht viel Kalk aufnehmen dürfen, wenn sie mit Kalkhydrat im Wasser noch binden sollen. Die Oxyde des Eisens, mit Thon und Kieselerde verbunden, scheinen den Thonen die Eigenschaft zu ertheilen, auch bei Temperaturen, bei denen diese sintern, keine zu grosse Menge Kalk aufzunehmen, so dass sie bei der nassen Cementation mit Kalkhydrat trotz ihrer Verglasung noch als vortreffliche Cemente wirken (Verhalten des Portlandcementes). Mergel, deren Thon wesentlich nur aus Kieselerde allein besteht, vertragen hingegen nur einen geringen Hitzgrad beim Brennen, steigt die Hitze zu hoch, nur bis zum Anfange des Sinterns, so ist der Mergel bereits todt gebrannt, d. i., das aus dem Feuer kommende Silicat vermag auf nassem Wege keinen Kalk mehr zu binden.

Auf diese Weise kann es sogar kommen, dass zwei chemisch ganz gleich beschaffene Mergel, bei gleichen Hitzegraden gebrannt, Producte von verschiedener hydraulischer Qualität liefern. Besteht zum Beispiel der Thon eines Mergels aus einem feineren, der eines anderen aus einem gröberen Pulver, so wird das letztere einen höheren Hitzgrad vertragen und ein gutes Product liefern, während das erstere unter diesen Umständen bereits todt gebrannt ist.

Die Rolle des Wassers beim Erhärten hydraulischer Mörtel hat Feichtinger einer näheren Untersuchung unterworfen, indem er das

aufgenommene Wasser theils mit Silicaten, theils mit Aetzkalk verbunden betrachtet, und jedes für sich bestimmt hat. Er ging hierbei von der Annahme aus, dass das Wasser eines damit angemachten, bei 100° C. getrockneten hydraulischen Mörtels, welches bei einer Temperatur zwischen 250° und 300° C. entweicht, als Constitutionswasser der Silicate, und dasjenige Wasser, welches erst bei beginnender Rothgluth entweicht, mit Aetzkalk als Hydratwasser gebunden sei.

Aus der nebenstehenden Tabelle, in welcher Feichtinger diese Wasseraufnahme in doppelter Richtung dargestellt hat, ist ersichtlich, dass sie bei verschiedenen hydraulischen Kalken in verschiedener Zeit erfolgt und dass im Allgemeinen die Bindung von Wasser durch Silicate der Bildung von Kalkhydrat vorausgeht, und zwar in einem Grade, dass nach der Untersuchungsmethode von Feichtinger längere Zeit nach dem Anmachen, selbst Wochen darnach, noch kein Kalkhydrat erscheint. Dies steht mit den sonstigen Erfahrungen über die Affinität des Wassers zu Kalk und Silicaten in Widerspruch, stimmt aber in der That doch damit überein, indem die frühere Bindung des Wassers durch Silicate sicherlich nur scheinbar ist. Es ist eine bekannte Thatsache, dass jeder hydraulische Mörtel zum vollständigen Erhärten viel mehr Wasser bedarf, als die in ihm enthaltenen Silicate, und der Aetzkalk zu binden vermögen. Es ist klar, dass bei der Verbindung zweier Körper unter Mithülfe des Wassers einer davon in Wasser löslich sein muss. Im vorliegenden Falle ist es jedenfalls der Kalk; das gebildete Kalkhydrat löst sich sofort in Wasser, und das aufgeschlossene Silicat schlägt den Kalk aus diesem Kalkwasser auch sogleich wieder nieder: es verbindet sich mit der aufgeschlossenen Kieselerde oder den aufgeschlossenen Silicaten nicht eigentlich Kalk, sondern in Wasser gelöstes Kalkhydrat. Das freie Wasser ist nun im Stande, neuerdings Kalkhydrat zu bilden und zu lösen, und an das Silicat zu überliefern. Bei einem frisch angemachten hydraulischen Kalke wird deshalb in der ersten Zeit alles gebildete Kalkhydrat sofort mit dem Silicate in Verbindung treten, und aufhören als Kalkhydrat zu existiren. Es wird von dem Grade der Dichtigkeit des im Feuer gebildeten Silicates abhängen, wie schnell oder wie langsam das Wasser den Kalk aufschliesst. Ist das Silicat theilweise gesintert, wie reines Portlandcement, so wird es den Kalk gleichsam mit einer glasigen Decke umhüllen und das Wasser nur allmälig auf ihn einwirken lassen, das wenige gebildete und im Wasser gelöste Kalkhydrat wird sofort zur Kalksilicatbildung auf nassem Wege verwendet. Erst wenn diese bis zu einer gewissen Höhe gediehen ist, kann sich auch Kalkhydrat bilden, ohne dass es sofort vom Silicat in Ausspruch genommen wird. Jedenfalls ist unverkennbar, dass die allmälige Zunahme der hydraulischen Kalke unter Wasser an Härte und Zusammenhang ganz parallel der allmäligen Wasseraufnahme geht. Die von Feichtinger hierauf untersuchten hydraulischen Kalke sind die nämlichen, von welchen die Analysen der Rohmaterialien früher (S. 866) mitgetheilt worden sind. Der hydraulische Kalk *C*, ein in der Praxis sehr wenig geschätztes Product fängt erst nach 18 Tagen an Kalkhydrat zu zeigen; er enthält ein sehr wenig cohärentes Cement, welches aber, wie man sieht, mit Begierde Kalkhydrat absorbirt, ohne deshalb nach Beendigung des Processes eine namhafte Festigkeit zu gewinnen.

Da die Bildung von Kalkhydrat die Erhärtung des Cements be-

	A. Portlandcement.			*B.*			*C.*			*D.*			*E.*		
	Gesammtmenge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an Kalk gebunden.	Gesammt-Menge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an den Kalk gebunden.	Gesammtmenge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an den Kalk gebunden.	Gesammt-Menge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselsäure und die Silicate gebunden.	Wasser, an den Kalk gebunden	Gesammt-Menge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselsäure und die Silicate gebunden.	Wasser an Kalk gebunden.
Gleich nach dem Anmachen mit Wasser	0,99	0,99	—	1,28	1,28	—	0,61	0,61	—	6,79	1,40	5,39	0,58	0,58	—
nach 4 Stunden	1,41	1,41	—	1,67	1,67	—	0,71	0,71	—	7,80	2,42	5,38	—	—	—
» 20 »	2,29	1,60	0,69	2,08	2,08	—	1,14	1,14	—	8,26	3,08	5,18	1,63	1,04	0,59
» 3 Tagen	5,62	3,80	1,82	3,42	3,42	—	1,82	1,82	—	8,87	3,30	5,57	2,23	1,62	0,61
» 7 »	6,58	4,76	1,82	3,85	3,85	—	2,15	2,15	—	11,20	4,20	7,0	2,36	1,80	0,56
» 14 »	7,96	5,90	2,06	4,46	4,46	—	2,63	2,63	—	11,80	4,64	7,16	2,88	1,81	1,07
» 18 »	8,45	6,20	2,25	5,00	4,40	0,60	2,84	2,84	—	11,86	4,60	7,26	—	—	—
» 21 »	8,91	6,43	2,48	5,84	4,50	1,34	3,46	3,46	—	12,75	5,30	7,45	—	—	—
» 24 »	10,40	6,60	3,80	5,89	4,42	1,47	4,36	4,36	—	13,68	5,60	8,08	3,21	2,26	0,95
» 28 »	10,52	6,50	4,02	6,86	4,46	2,40	4,90	4,30	0,60	13,92	5,82	8,10	—	—	—
» 35 »	11,43	6,63	4,80	7,68	4,52	3,16	5,56	4,25	1,31	14,30	6,18	8,12	3,88	2,81	1,07
» 42 »	11,35	6,60	4,75	8,30	4,48	3,82	6,20	4,30	1,90	14,68	6,60	8,08	3,98	2,92	1,06
» 49 »	11,50	6,58	4,92	8,92	4,40	4,52	7,08	4,20	2,88	14,50	6,56	7,94	4,06	2,94	1,12
» 56 »	11,60	6,64	4,96	9,13	4,46	4,67	7,34	4,25	3,09	14,73	6,60	8,13	4,35	2,93	1,42
» 80 »	11,56	6,60	4,96	9,50	4,40	5,10	7,40	4,20	3,20	14,65	6,56	8,09	4,84	2,95	1,89

dingt, so kann es nicht überraschen, wenn Feichtinger gefunden hat, dass der hydraulische Kalk *D*, bei dem sich gleich beim Anmachen eine grössere Menge Kalkhydrat unter Erwärmung bildet, am raschesten von allen Proben anzog und in Wasser stand. Aus diesem Grunde ziehen durchschnittlich die schwach gebrannten Mergel schneller an, als stärker gebrannte, wenn auch letztere meistens einen höhern Härtegrad erreichen. Der hydraulische Kalk *E* ist derjenige, welcher am langsamsten anzieht, und der auch am wenigsten und langsamsten Wasser bindet. Ohne mit Wasser und Luft zugleich in Berührung zu sein, erhärtet er gar nicht, was ein ganz eigenthümliches Verhalten ist.

Feichtinger hat auch die Frage bearbeitet, ob bereits erhärtete hydraulische Mörtel abermals gebrannt aufs Neue erhärten, und ob sie wieder Wasser aufnehmen. Den ersten Theil der Frage verneinen seine Versuche, den zweiten bejahen sie.

In der untenstehenden Tabelle ist die Wasseraufnahme der einmal erhärteten, dann wieder gebrannten und mit Wasser angemachten hydraulischen Kalke zusammengestellt. Durch die Wasseraufnahme gewannen sie nur so viel Zusammenhang, dass sie im Wasser standen, aber keine eigentliche Härte, welche einmal erhärteten oder durch Liegen an der Luft verdorbenen hydraulischen Kalken überhaupt nicht wieder zu geben ist. Der Härtegrad bei dem zweiten Anmachen mit Wasser ist höchstens der eines schlechten Gypses.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die durch nasse Cementation mit Kalkhydrat gebildeten Silicate, durch gelindes Glühen ihres Wassers beraubt, dasselbe wieder aufzunehmen fähig sind, durch diese Wasseraufnahme allerdings einen gewissen Zusammenhang, aber keine eigentliche Härte mehr gewinnen. Es ist ferner ersichtlich, dass die Silicate den beim ersten Erhärten ausser Verbindung gelassenen Kalk auch bei dem zweiten Anmachen nicht weiter zu binden vermögen. Die entwässerten Silicate und der Aetzkalk nehmen das Wasser das zweitemal viel rascher auf, namentlich hydratisirt sich der freie Aetzkalk sehr rasch, beim Portlandcement fast augenblicklich, während er das erstemal dazu sieben Wochen brauchte. Deshalb erwärmt sich dieses Cement bei diesem zweiten Anmachen merklich, was beim erstenmal wegen der Langsamkeit des Processes nicht zu beobachten ist. Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob die beim Brennen der Mergel etc. im Feuer gebildeten Silicate sich vorerst mit Wasser verbinden (hydratisiren) und dann erst Kalk aufnehmen, oder ob ihre beobachtete Hydratisirung nur durch Berührung mit Kalkhydrat erfolgt und sie gleichzeitig Wasser aufnehmen. Feichtinger hat sich, auf das Verhalten der natürlichen Cemente gestützt, zur ersteren Annahme hingeneigt. Wenn man nämlich Trass und Puzzolane glüht, so verlieren sie ihr Constitutionswasser und nehmen es darnach auch nicht mehr auf, selbst wenn man sie noch so lange mit Wasser in Berührung lässt; zugleich haben sie dadurch die Fähigkeit, mit Kalkhydrat zu erhärten, verloren. Letzteres kann aber auch davon herrühren, dass diese Stoffe durch Erhitzen bis zum Wasserverlust überhaupt in einen Zustand übergeführt werden, in welchem sie nicht mehr fähig sind sich mit Kalkhydrat zu verbinden.

Gegen die Annahme einer Erhärtung der hydraulischen Kalke durch blosse Wasseraufnahme hat auch schon Fuchs verschiedene Gründe geltend gemacht. Er bemerkt, dass diese Ansicht schon

	A. Portlandcement.			B.			C.			D.		
	Gesammtmenge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an Kalk gebunden.	Gesammt-Menge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an Kalk gebunden.	Gesammt-Menge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an Kalk gebunden.	Gesammt-Menge des aufgenommenen Wassers.	Wasser, an die Kieselerde und die Silicate gebunden.	Wasser, an Kalk gebunden.
Gleich nach dem Anmachen mit Wasser	7,84	2,94	4,90	4,0	1,20	2,80	1,24	0,50	0,66	8,30	1,50	6,80
Nach 5 Stunden	7,89	3,02	4,87	4,20	1,60	2,60	2,30	0,70	1,60	—	—	—
» 36 »	8,60	3,68	4,92	5,16	1,96	3,20	3,12	1,20	1,92	9,56	2,35	7,21
» 60 »	9,20	4,35	4,85	5,48	2,02	3,46	3,80	1,40	2,40	—	—	—
» 5 Tagen	9,80	4,87	4,93	6,24	2,30	3,94	4,25	2,20	2,05	10,98	3,88	7,10
» 8 »	10,50	5,60	4,90	6,56	2,58	3,98	4,40	2,32	2,08	—	—	—
» 12 »	11,04	6,20	4,84	6,90	3,15	3,75	4,60	2,40	2,20	12,81	4,66	8,15
» 20 »	11,84	6,56	4,92	7,75	3,84	3,91	5,48	3,35	2,13	14,60	6,52	8,08
» 24 »	11,60	6,66	4,94	7,80	3,84	3,96	—	—	—	—	—	—
» 40 »	—	—	—	8,32	4,11	4,21	—	—	—	—	—	—
» 60 »	—	—	—	9,02	4,42	4,60	6,48	4,02	2,46	—	—	—
» 80 »	—	—	—	—	—	—	7,06	4,22	2,84	—	—	—
» 100 »	—	—	—	—	—	—	7,20	4,18	3,02	—	—	—

im Verhalten der natürlichen wasserhaltigen Silicate — der sogenannten Zeolithe — keine Stütze findet, von denen keines nach dem Ausglühen sein Krystallisationswasser wieder aufnimmt, noch weniger unter Wasser hart wird. Es enthält allerdings jeder erhärtete Wassermörtel chemisch gebundenes Wasser, allein dass nicht hiervon, sondern lediglich von einer chemischen Verbindung solcher Silicate mit Kalk auf nassem Wege die Erhärtung abhängt, ist schon gezeigt worden. Ausserdem bliebe es bei dieser Ansicht unerklärt, warum Thon, für sich (ohne Zusatz von Kalk) gebrannt, mit Kalk im Wasser erhärtet, — warum er (sowie auch andere Silicate) nachher mit Säuren eine Gallerte bildet — eine Eigenschaft, die ihm vor der nassen Cementation mit Kalk mangelte —, warum während des Erhärtens die in den Cementen vorhandenen Alkalien zum Theil freigemacht werden, — warum die mit Kalk oder anderen Basen bis über einen gewissen Punkt hinaus gesättigte Kieselerde mit Kalk unter Wasser nur noch schwach oder gar nicht mehr anzieht u. s. w.

A. Winkler[1]) theilte die hydraulischen Kalke in zwei Classen: 1) in solche, welche in Folge einer Bindung von Kalkhydrat durch Silicate erhärten (Romancemente), und 2) in solche, welche durch Ausscheidung von Kalkhydrat erhärten (Portlandcemente). Durch den Versuch Feichtinger's, der das eigentliche Cement aus dem Portlandcemente isolirte und zeigte, dass dessen Erhärtung nur mit Bindung von Kalkhydrat erfolgt, ist diese Annahme thatsächlich als Irrthum dargethan. Nach der Ansicht von Feichtinger sind bei der Erhärtung der hydraulischen Mörtel wesentlich drei Momente zu unterscheiden: 1) die Hydratisirung der Silicate und des Aetzkalkes; 2) die Verbindung der Silicate mit Kalkhydrat, und endlich 3) die Ueberführung des überschüssigen Kalkhydrates in kohlensauren Kalk. Dass die Kohlensäure nicht ohne Einfluss auf die Erhärtung etc. ist, hat schon Fuchs ausgesprochen. Durch das erste von Feichtinger aufgestellte Moment gewinnen die hydraulischen Mörtel soviel Zusammenhang, dass sie im Wasser nicht mehr zerfallen; durch das zweite erlangen sie die dem Cohärenzzustande der Kieselerde oder des Silicates entsprechende Festigkeit und Härte, welche durch das dritte Moment noch gesteigert und zum Abschlusse gebracht wird. *Pt.*

Cementation, **Cementiren**. So bezeichnet man verschiedene metallurgische Processe. Der gewöhnliche Cementationsprocess besteht darin, dass man Metall zwischen pulverförmigen Körpern, den Cementirpulvern, gewöhnlich schichtenweise in geschlossenen Gefässen glüht; man nahm früher an, dass während die Metalle wohl weich werden aber nicht schmelzen, die Cementirpulver starr bleiben, und die beiden Körper sich daher im starren Zustande durchdringen. Von diesen Cementationsprocessen sind die bekanntesten die Cementation des Eisens (s. Cementstahl bei Stahl unter Eisen), so wie das Verstählen eiserner Geräthe, Messer u. dergl. durch Glühen zwischen Kohlenpulver, Blutlaugensalz u. dergl., das Feinmachen von unreinem Gold durch Glühen mit Cementirpulver (s. unter Affiniren Bd. I, S. 334), die Umwandlung des Kupfers in Messing durch Glühen im Zinkdampf oder mit Zinkerzen (Bd. V, S. 212).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 444; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 106.

Das Cementiren geschieht in Oefen (Cementiröfen) oder in Thonbüchsen (Cementirbüchsen), statt welcher letzteren auch jeder Tiegel dienen kann.

Das Weichmachen des Gusseisens durch Glühen mit Eisenoxyd oder anderen sauerstoffhaltenden Substanzen (s. Adouciren unter Eisen) ist auch ein Cementationsprocess. Dagegen ist das sogenannte „Cementiren des Kupfers" oder die Darstellung von Cementkupfer (durch Ausfällen aus seinen Lösungen) ein wesentlich verschiedener Process. *Fe.*

Cemente. Als Cement werden verschiedenartige Substanzen bezeichnet, namentlich der Zusatz zu fettem Kalk, um diesen hydraulisch zu machen, so wie der hydraulische Kalk selbst (s. Cement S. 857).

Ausserdem werden in der Technik oft noch andere Mittel zum Verbinden von Steinen und dergl. als Cement bezeichnet; wir führen nachstehend noch einige der bekannteren Cemente an.

Mastix-Cement.

Pierre artificielle, hat man eine steinartig erhärtende Masse genannt, welche im Wesentlichen aus Sand mit etwas Bleiglätte besteht, welches Gemenge, mit Leinöl oder besser Leinölfirniss zu einem Brei angemacht, zuerst wenig Zusammenhang zeigt, in einigen Tagen aber fest wird, nach mehreren Wochen schon die Festigkeit des gewöhnlichen Sandsteins hat, nach einigen Monaten so hart ist, um am Stahl Funken zu geben. Nach Heeren nimmt man auf 35 Thle. Sand 32 Thle. Kalksteinpulver und 3 Thle. Bleiglätte und dazu etwa 7 Thle. Leinöl. Statt des Kalksteinpulvers kann man auch Sandsteinpulver nehmen. Besonders hart aber theuer wird die Masse aus 90 Thln. Sandsteinpulver und 10 Thln. Bleiglätte. Man mengt die festen Theile sorgfältig unter sich und setzt dann Leinöl so viel zu, dass die Masse die Consistenz eines feuchten Sandes hat, diesen Brei presst oder stampft man in Formen, um architektonische Verzierungen, Statuen, künstliche Steine und dergl. darzustellen; oder man überzieht Flächen damit, um ihnen das Ansehen von Sandstein zu geben, in diesem Fall müssen sie zuerst mit Leinöl überstrichen werden. Man kann die Masse auch zum Auskitten von Fugen, zur Ergänzung von abgestossenen Stellen, oder zum Kitten von Sandsteinen anwenden.

Asphalt-Cement.

Asphalt, Asphaltkitt, *Mastix bitumineux.* So bezeichnet man wohl das Gemenge des zu Seyssel, Lobsann u. a. Orten vorkommenden natürlichen Asphalts mit Sand, Kalkstein und dergleichen, oder das ähnliche Gemenge aus eingekochtem Steinkohlentheer dargestellt (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 391 u. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 253).

Gyps-Cement.

Der gebrannte Gyps kann für sich als Cement benutzt werden; in neuerer Zeit kommt wohl besonders präparirter Gyps, der so zubereitet ist, dass die Masse härter wird als gewöhnlicher Gyps, unter verschiedenen Namen in Anwendung.

Keene's Marmorcement ist nach dem Brennen mit Alaunlösung getränkter, nochmals gebrannter Gyps, der nach dem Mahlen mit Alaunlösung angerührt wird; er erhärtet sehr langsam, wird aber dann viel härter als gewöhnlicher Gyps.

Martin's Cement ist ein mit Alaunlösung und kohlensaurem Kali oder Natron getränkter und dann bei sehr hoher Temperatur gebrannter Gyps.

Parian-Cement ist mit Boraxlösung (1 Thl. Salz auf 11 Thle. Wasser) getränkter Gyps, der stark gebrannt und dann mit gelöstem Weinstein (1 Thl. auf 11 Thle. Wasser) angemacht wird (Bellmann und Keating).

Lowitz' Cement als Schutz gegen Feuchtigkeit bei Holz und Mauern angewandt ist ein Gemenge von 1 Thl. Terpentinöl, 65 Thln. Kreide und 34 Thln. Colophonium; man schmilzt die Masse und mengt dann noch 200 Thle. Sand und 8 Maas Steinkohlentheer hinzu. *Fe.*

Centaurin s. Carduibenedictenbitter.

Centrallassit, $4CaO . 5SiO_3 + 5HO$, nach H. How[1]), welcher dieses Mineral aus dem Trapp der Fundybay, eine Meile östlich von Black Rock, als neue Species aufstellte. Daselbst finden sich nierenförmige Knollen, überdeckt mit einer grünen chloritähnlichen Rinde, unter welcher eine dünne Kruste des Cerinit liegt, auf diese folgt der Centrallassit, das Innere ist Cyanolith. Der Centrallassit zeigt eine blättrige Bildung und besteht aus Lamellen, die von einem Centrum ausgehen, perlmutterartig glänzen und in eine weisse undurchsichtige Masse übergehen. Er ist weiss, zum Theil gelblich, durchscheinend, in dünnen Lamellen durchsichtig, spröde, hat die Härte = 3,5, das specif. Gew. = 2,45 — 2,46 und fast wachsartigen Glanz. Im Glaskolben erhitzt giebt er Wasser, wird undurchsichtig und silberweiss. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht mit Aufschäumen zu einem undurchsichtigen Glase und giebt mit den Flüssen klare Perlen. In Salzsäure ist er auflöslich, ohne eine Gallerte zu bilden. *K.*

Cephaëlis Ipecacuanha. Die Wurzel dieser Pflanze als *Radix ipecacuanhae* officinell, ist neuerdings von Willigk[2]) untersucht; sie enthält Stärkmehl, Gummi, Pektin und eine eigenthümliche Säure, die Ipecacuanhasäure.

Cephalot, Cerancephalot[3]). Mit diesem Namen bezeichnete Couërbe eine gelbe elastische fettähnliche Materie, unlöslich in Alkohol und löslich in Aether, welche nach seinen Untersuchungen im Gehirn vorkommen soll. In der Hitze soll sie weich werden ohne zu schmelzen und von Kali unter Verseifung gelöst werden. Nach Fremy und J. Fr. Simon wäre das Cephalot ein Gemenge von cerebrinsaurem Kalk und Natron mit Spuren von Albumin und Oleophosphorsäure.

Das Cephalot wurde in folgender Weise erhalten. Das Gehirn wurde zuerst mit Aether, dann mit siedendem Alkohol erschöpft, wobei

---

[1]) Edinb. n. phil. Journ. T. X, S. 847. — [2]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 55.

[3]) Literatur: Couërbe, Journ. de chim. méd. 1834, T. X, p. 524. — Fremy, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI, p. 169, [3.] II, p. 463, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 69. — Fr. Simon, Handb. d. med. Chem. Bd. I, S. 292.

sich aus den Lösungen ein weisser pulverförmiger Bodensatz absetze, der aus Cerebrot und Cholesterin bestand. Aether zieht daraus Cholesterin aus, und lässt Cerebrot ungelöst. Den ätherischen Auszug des Gehirns verdampfte er zur Trockne und zog mit Alkohol alles darin Lösliche aus. Der Rückstand bestand aus Cephalot und Stearoconot, und wurde abermals mit Aether behandelt, welcher das Cephalot löste, das Stearoconot ungelöst liess. *G.-B.*

Cer, syn. Cerium.

Cera, syn. Wachs.

Ceradia furcata. Diese an der afrikanischen Küste einheimische Pflanze schwitzt ein umbrabraunes Harz aus, das wie Olibanum riecht, sauer reagirt und sich zum Theil in Alkohol löst (Thomson[1]).

Cera di palma s. Palmwachs 1ste Aufl. Bd. VI, S. 38.

Ceraïn nannten Boudet und Boissenot[2]) den in Alkohol wenig löslichen, nach ihren Angaben durch Kalilauge aber nicht verseifbaren Bestandtheil des Bienenwachses, welcher namentlich auch von Ettling[3]) und Hess[4]) untersucht ward; die Zusammensetzung und Eigenschaften wurden verschieden angegeben; im Wesentlichen ist das sogenannte Ceraïn unreines Myricin (s. Bd. V, S. 113), da dieser Körper auch nicht ganz unlöslich in Alkohol ist. *Fe.*

Ceraïnsäure. Hess[5]) glaubte, dass das Wachs hauptsächlich aus Myricin bestehe, nach ihm $= C_{20}H_{20}O$; ein kleiner Theil fand sich im Wachs, namentlich im gebleichten oxydirt: $C_{20}H_{20}O_3$; diesen Körper nannte er Ceraïnsäure. Dasselbe Product sollte auch bei Darstellung von Oxalsäure oder Zuckersäure aus Weizenstärkmehl mit Salpetersäure erhalten werden, hier obenaufschwimmend. Auch ein brasilianisches Wachs, das Oppermann[6]) untersuchte, sollte hauptsächlich aus Ceraïnsäure bestehen. Nach diesen Daten ist die Existenz einer eigenthümlichen Säure jedenfalls nicht nachgewiesen.

Cerancephalot s. Cephalot.

Cerantsäure[7]) nennt Braconnot eine fette Säure, die er bei Untersuchung eines wachsartigen Fettes fand, welches in einer antiken wahrscheinlich aus dem vierten Jahrhundert unserer Zeitrechnung stammenden Lampe enthalten war. Wurde der wachsartige Körper mit Alkohol von 85 Grad längere Zeit gekocht, so blieb Myricin zurück, während sich Cerin löste, welches sich aber beim Erkalten abschied. In kaltem Alkohol blieb die Cerantsäure gelöst und wurde durch Abdampfen daraus erhalten. Diese fette Säure ist weiss hart und brüchig, schmilzt bei 51° C., löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol;

---

[1]) Philosoph. Magaz. Bd. XXVIII, No. 188, S. 422. — [2]) Journ. de pharm. 1827, T. XIII, p. 38. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 253. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 411. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 3; Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 382. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIX, p. 240. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 484.

die Lösung röthet Lackmus stark; beim Verdampfen desselben an der Luft scheidet sich die Säure in weissen matten Krystallkörnern ab. Die Säure löst sich selbst in schwachem Ammoniak und in verdünnter Kalilösung, die Verbindungen mit den genannten Basen krystallisiren in kleinen undeutlichen Krystallen. *Fe.*

Cerasin [1]), vergl. Gummi. Nach Guerin-Varry eine eigenthümliche Modification von Pflanzengummi, welche den in Wasser unlöslichen Bestandtheil des Gummis der Prunusarten ausmacht ($C_{12}H_{10}O_{10}$).

Das Cerasin wird erhalten, wenn Kirschgummi so lange mit kaltem Wasser ausgezogen wird, als dieses noch etwas auflöst, worauf man den Rückstand abtropfen und im Wasserbade trocknen lässt. Das Kirschgummi liefert 34,9 Proc. Cerasin, welches auf 90,60 Proc. Gummi 8,40 Wasser und 1,00 Asche enthält.

Das Cerasin ist fast farblos, halb durchscheinend, geschmacklos, geruchlos. Es lässt sich leicht pulvern, ist unkrystallisirbar; es ist unlöslich in Wasser, in welchem es etwas aufschwillt; in Alkohol ist es unlöslich. Es geht nicht in geistige Gährung über. Wenn es mit viel Wasser anhaltend gekocht wird, so löst es sich allmälig auf, indem es sich in Arabin (nach G. V.) verwandelt, mit welchem es isomer ist. Diese Umwandlung ist aber Guibourt nicht gelungen. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert das Cerasin 15,5 Proc. Schleimsäure. *G.-B.*

Cerasus. Von *C. avium* ist die Asche des Holzes (a.) und der Rinde (b.) untersucht. Das Holz enthält 0,28, die Rinde 10,37 Proc. Asche. Diese besteht aus

	a.	b.		a.	b.
Kali	25,9	7,9	Phosphorsäure	9,6	3,5
Natron	10,4	15,5	Schwefelsäure	4,1	0,8
Kalk	35,8	44,7	Kieselerde	2,5	21,3
Magnesia	11,4	5,4	Chlor	Spur	0,4
Eisenoxyd	0,1	0,2			

Die Früchte von *C. caproniana* enthalten im unreifen Zustande reichlich Aepfelsäure.

C. capricida ist in Neapel, und *C. virginiana* in Nordamerika als schädlich bekannt. *Fe.*

Cerate nennt man gewisse äusserlich angewendete Arzneien, in denen Wachs ein wesentlicher Bestandtheil ist. Dieselben haben entweder Salbenconsistenz, oder sie sind pflasterartig. Die Bereitung ist im Allgemeinen die, dass man das Wachs mit Oel, Talg, Harz, Terpentin und dergleichen zusammenschmilzt, colirt und die Masse bis zum Erkalten rührt, oder dieselbe in mit Oel ausgestrichene Papierkapseln giesst, in denen sie erstarrt. Mitunter werden in die noch weiche Masse wässerige Flüssigkeiten eingerührt, z. B. Bleiessig in das sogenannte Bleicerat. *Wp.*

Ceraunian sinter syn. Blitzröhrenquarz.

Ceraunit, syn. Nephrit.

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. IV S. 247. — Berzelius, Jahresb. Bd. XIII, S. 279. — Guibourt, Histoire naturelle des drogues simpl. T. III, p. 294.

Cerealin[1]) nennt Mége-Mouriés ein in der Kleie enthaltenes Ferment, welches von aussen gerechnet in der sechsten Membran, dem Epispermium, enthalten ist, und die Fähigkeit besitzt, Stärke in Dextrin, Zucker, und Milchsäure umzuwandeln. Nach Mége-Mouriés ist das Schwarzbrot das Resultat der Zersetzung von einem Theil des Mehles durch das in der Kleie enthaltene Cerealin. Wird Stärkmehlkleister mit lau bereitetem Kleienwasser einer Temperatur von 40° bis 50° C. ausgesetzt, so werde die Mischung durch Einwirkung des Cerealins bald flüssig.

Mége-Mouriés isolirte dieses Ferment indem er Kleie sechs Stunden lang mit verdünntem Weingeist behandelte, den Rückstand auspresste, und dieses Verfahren dreimal wiederholte, wobei der Kleie Zucker und Dextrin entzogen wurden, das Ferment aber unverwandelt und ungelöst blieb. Der Rückstand mit Wasser behandelt, nahm das Cerealin auf, und die wässerige Lösung bei 40° C. verdunstet, liess es mit folgenden Eigenschaften zurück: Albuminähnlicher Körper, amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, Aether und Oelen. Die Lösung coagulirt bei 75° C., so wie durch Weingeist, wird durch verdünnte Säuren in Flocken gefällt, und durch neutrales Laab nicht verändert. Zusatz von Alkali hebt seine Wirkung auf, und auch nach der Fällung durch ein Alkali wird seine Wirkung sehr geschwächt. Das einmal coagulirte Cerealin löst sich nicht mehr in Säuren und Alkalien, wandelt aber Stärke, wenngleich langsam, noch um. Das Cerealin zersetzt die Stärke noch bei 70° C., über die hinaus es aber seine Wirkung verliert (während Diastas dieselbe erst bei 90° C. einbüsst).

Auch Milchsäurebildung scheint das Cerealin veranlassen zu können, und indem es im Backofen das Amylum in Dextrin und Zucker, endlich in Milchsäure verwandele, werde das Brot teigig und feucht, der Kleber werde desagregirt, entwickele Ammoniak u. s. w.

Nach neueren Untersuchungen von Mége-Mouriés wäre das vom Cerealin befreite Gewebe der Kleie, und zwar namentlich das Peripermium noch bei Weitem wirksamer wie das Cerealin, und würde isolirt die Stärke selbst noch bei 100° C. verflüssigen, während das Cerealin schon bei 70°C. seine Wirksamkeit einbüsst (s. unter Brot, Bd. II, 2, S. 513).

G.-B.

Cerebrin[2]). Mit diesem Namen werden von verschiedenen Chemikern verschiedene Substanzen bezeichnet. Fourcroy stellte 1793 aus dem Gehirn ein eigenthümliches phosphorhaltiges Fett dar, welches Cerebrin, auch Hirnfett (L. Gmelin) oder phosphorhaltiges Gallenfett genannt wurde, wahrscheinlich aber nur ein Gemenge von Cholesterin und Fremy's Cerebrinsäure, und identisch mit der Substanz ist, welche sich mit der Zeit aus Alkohol ausscheidet, in welchem

---

[1]) Mége-Mouriés, Compt. rend. T. XXXVII, p. 351; ebendas. Chevreul, p. 775. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 775. — Compt rend. T. XXXVIII, p. 505. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 794. — Compt. rend. T. XLII, p. 1122. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 809. — Compt. rend. T. XLVIII, p. 431; ebendas. T. L, p. 467.

[2]) Fourcroy, Annal. de chim. T. XVI, p. 283. — Chevreul, Dictionn. des scienc. nat. 1827 T. XLVII, p. 187. — Gobley, Journ. de chim. méd. 1851, p. 577, u. Journ. de chim. et de pharm. 1850, T. XVIII, p. 107. — W. Müller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 361.

Präparate aufbewahrt werden, die Nerven oder Gehirn enthalten. Chevreul nennt Cerebrin einen aus dem Blutserum erhaltenen Stoff, der wahrscheinlich ein Gemenge von Fetten und phosphorsäurehaltigen Glyceriden ist. Gobley versteht unter der Bezeichnung Cerebrin endlich einen von ihm hauptsächlich aus Karpfeneiern dargestellten Stoff, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften im Wesentlichen mit denen der Cerebrinsäure Fremy's und dem Cerebrot Couërbe's übereinstimmen. Es ist das Cerebrin Gobley's ein fester geruch- und geschmakloser weisser Körper, der indifferent ist, und zwischen 160 bis 165⁰ C. schmilzt. Ueber diese Temperatur erhitzt, bräunt er sich und zersetzt sich. Er ist nur in siedendem Alkohol löslich. Säuren hält er hartnäckig zurück, ohne sich damit zu constanten Verbindungen zu vereinigen.

W. Müller stellte aus Gehirn einen Körper dar, der bei sonstiger Analogie mit dem Cerebrot Couerbe's, der Cerebrinsäure Fremy's und dem Cerebrin Gobley's sich von diesen Stoffen vorzugsweise durch seine Indifferenz und durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Er ist schwefel- und phosphorfrei, und enthält in 100 Thln. im Mittel: Kohlenstoff 68,45, Wasserstoff 11,20, Stickstoff 4,51, Sauerstoff 15,66, woraus Müller die empirische Formel $C_{34}H_{33}NO_6$ berechnet. Er erhielt das Cerebrin, indem er Gehirnmasse mit Wasser zu einer dünnen Milch zerrieb, hierauf zum Kochen erhitzte und das sich abscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelte. Aus dem kochendheiss filtrirten alkoholischen Auszuge schied sich ein Gemenge von Cholesterin und Cerebrin nebst anderen Stoffen ab, das mit kaltem Aether behandelt wurde, wobei Cerebrin zurückblieb, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wurde.

So gewonnen stellte es ein schneeweisses lockeres sehr leichtes Pulver dar, welches, unter dem Mikroskop untersucht, aus kleinen sphärischen Molekülen besteht; es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, aber löslich in kochendem Weingeist und Aether, seine Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wird das Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und verwandelt sich in eine Emulsion. Das Cerebrin ist durch Wärme leicht zersetzbar. Schon bei 80⁰ C. tritt Bräunung ein, bei höherer Temperatur verbrennt es mit rother russender Flamme. Es gelang nicht, das Cerebrin mit Säuren oder mit Basen zu verbinden. Von verdünnten Alkalien und von Säuren wird das Cerebrin nicht aufgelöst. Von kochender Salzsäure, von Schwefelsäure und von Salpetersäure dagegen wird es zersetzt. Das Product der Zersetzung des Cerebrins durch Salpetersäure ist ein stickstofffreier weisser wachsartiger Körper, der in Alkohol und Aether löslich ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt, löst sich das Cerebrin mit dunkelpurpurrother Farbe; wird diese Lösung mit viel Wasser verdünnt, so wird sie farblos unter Abscheidung eines gelblichen zähen flockigen Körpers. Dieses Verhalten erinnert an das der Gallensäuren; es ist Müller jedoch nicht gelungen, nach gehörigem Auswaschen jenes gelblichen Körpers durch Erwärmung eine ähnliche Färbung zu erhalten, wie sie Frerichs und Städeler aus Gallensäuren erhielten. *G.-B.*

Cerebrinsäure[1]). Unter diesem Namen beschrieb Fremy eine organische Substanz, die er aus dem Gehirn darstellte.

Das in kleine Stücke zerschnittene Gehirn wurde wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, indem man es einige Tage lang damit in Berührung liess, um dem Gehirn Wasser zu entziehen und zugleich die Albuminate zu coaguliren. Das Coagulum wurde in einem Mörser zertheilt, und hierauf mit Aether behandelt. Der Alkohol setzte beim Erkalten eine weisse phosporhaltige Substanz ab; die ätherischen Auszüge aber abgedampft und abermals mit Aether aufgenommen, lassen eine weisse an der Luft alsbald in eine feste wachsartige Masse übergehende Substanz fallen, meistens ein Gemenge von Cerebrinsäure mit Natron und phosphorsaurem Kalk, an Kali oder Natron gebundener Oleophosphorsäure und Gehirnalbumin. Zur Reinigung wurde dieser Niederschlag mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, den man durch Schwefelsäure schwach sauer gemacht hatte; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure ab. Kalter Aether löst die letztere, lässt die erstere aber ungelöst, worauf diese endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether gereinigt wird.

So dargestellt war die Cerebrinsäure weiss, von körnig-krystallinischem Aussehen, völlig löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Aether, sie quillt in kochendem Wasser wie Stärke auf, scheint aber darin unlöslich zu sein.

In einer Temperatur, die ihrem Zersetzungspunkte nahe liegt, schmilzt sie, verbrennt stärker erhitzt unter Ausstossung eines charakteristischen Geruchs und hinterlässt eine schwer verbrennliche, deutlich sauer reagirende Kohle. Von Schwefelsäure wird sie geschwärzt, von Salpetersäure nur sehr langsam zersetzt. Sie besteht nach Fremy aus: Kohlenstoff 66,7, Wasserstoff 10,6, Stickstoff 2,3, Phosphor 0,9, Sauerstoff 19,5.

Fremy fand die Cerebrinsäure mit allen Basen verbindbar. Erhitzt man Cerebrinsäure mit verdünnten Auflösungen von Kali, Natron oder Ammoniak, so löst sie sich nicht auf, verbindet sich aber mit diesen verschiedenen Basen. Das Barytsalz erhielt Fremy, indem er Cerebrinsäure mit Wasser kochte, hierauf die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Barytwasser versetzte und dann unter Abschluss der Kohlensäure einige Zeit im Sieden erhielt, wobei sich ein unlöslicher flockiger Niederschlag absetzt.

Nach den Untersuchungen von Gobley, v. Bibra und von Müller ist Phosphor wohl ein unwesentlicher Bestandtheil der Cerebrinsäure, und es kann vielleicht als ausgemacht gelten, dass das Cerebrot Couërbe's, das Cerebrin Gobley's und Müller's und die Cerebrinsäure Fremy's und von Bibra's als Hauptbestandtheil einen und denselben Körper enthalten, der auch in dem Cephalot und in dem Stearoconot einen Gemengtheil ausmacht. *G.-B.*

Cerebrol (Berzelius); Eléencephol[2]) (Couërbe). Mit diesem Namen bezeichnete Couërbe eine aus dem Gehirn dargestellte

[1]) Fremy, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI, p. 169, [3.] T. II. p. 463. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 69. — v. Bibra, vergl. Unters. über das Gehirn d. Menschen u. d. Wirbelthiere, Mannheim 1854. — W. Müller, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CV. S. 361. — [2]) Couerbe, Journ. de chim. med. 1834, T. II, p. 765 u. T. X, p. 524. — Fremy, Journ. de pharm. 1841.

ölige röthliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanz, die nach seinen Analysen dem Stearoconot isomer wäre. Nach Fremy's späteren Untersuchungen wäre das Eléencephol ein Gemenge von Oleïn, Oleophosphorsäure, Cholesterin und Cerebrinsäure.

Couërbe erhielt das Eléencephol auf folgende Weise: Das Gehirn wurde zuerst mit Aether, dann mit siedendem Alkohl erschöpft. Es setzte sich aus den Lösungen Cerebrot und Cholesterin beim Erkalten ab. Die ätherischen Lösungen wurden abgedampft, die Rückstände mit Alkohol behandelt, der Stearoconot und Cephalot ungelöst liess, und die alkoholische Lösung verdunstet, bis sich ein gelbliches Oel auszuscheiden begann; es wurde dann Aether zugemischt, der die festen Fette aufgelöst hielt, während sich das Cerebrol allmälig in Tropfen absetzte.

G.-B.

Cerebrospinalflüssigkeit[1]). Eine in den Subarachnoidealräumen enthaltene und eine flüssige Atmosphäre um Gehirn und Rückenmark bildende seröse Flüssigkeit, die schon 1775 von Cotunni entdeckt, aber erst von Magendie näher studirt wurde. Nach Magendie sollte sie in directer Verbindung mit dem Fluidum der Hirnventrikel stehen, was aber von Cruveilhier und Todd nicht bestätigt werden konnte. An gewissen Orten ist der Subarachnoidealraum besonders gross und es finden sich daselbst die sogenannten „*Confluences*“, grössere Ansammlungen dieser Flüssigkeit, nach Solly gerade an Stellen, wo die Nervencentra besonderen Schutzes bedürfen.

Die Cerebrospinalflüssigkeit wurde von Lassaigne, Bussy, Turner, Cl. Bernard, Schlossberger, C. Schmidt und F. Hoppe chemisch untersucht. Sie gehört zur Classe der serösen Transsudate, und ist im Allgemeinen durch einen sehr geringen Gehalt an festen Stoffen namentlich an organischen Stoffen ausgezeichnet.

Ihre Bestandtheile sind ausser Wasser geringe Mengen von Albumin, Spuren von Fett, Extractivstoff und die anorganischen Salze des Blutserums. Schon Bussy hatte gefunden, dass die Cerebrospinalflüssigkeit bei Gegenwart von Alkali Kupferoxyd zu reduciren vermöge, und daraus geschlossen, dass sie Zucker enthalte. Die Thatsache der Kupferreduction wurde auch von Turner bestätigt; er läugnet aber, dass Zucker die Ursache der Reduction sei, da die Flüssigkeit mit Hefe kein Gas entwickele, und nicht die Maumené'sche Zuckerreaction gebe. In jüngster Zeit hat Felix Hoppe in Cerebrospinal- und hydrocephalischer Flüssigkeit wiederholt, aber nicht constant, diesen reducirenden Stoff beobachtet, und sein Verhalten näher studirt. Derselbe löst Kupferoxydhydrat zu einer dunkelbraunen Lösung, und reducirt dasselbe beim vorsichtigen Erwärmen auf nahezu 100° C., seine Lösung wird durch Aetzkali gebräunt, reducirt basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, und giebt mit Hefe versetzt weder Gasentwickelung, noch lässt sich Alkohol nachweisen, allein die mit Hefe zusammengestellte Flüssigkeit reducirte

---

[1]) Magendie, Recherch. physiol. et cliniq., sur le liquide cephalo-rhachid. Paris, 1842. — Ecker, Archiv f. physiol. Heilk. 1843, S. 368 bis 372. — Lassaigne in Schlossberger's Vers. einer vergl. Thierchem. Nervensystem. S. 140. — Schlossberger, ebendas. S. 141. — C. Schmidt, Charakterist. der epid. Cholera. S. 147. — Bussy, Bullet. de l'acad. de méd. Decb. 1852. — Turner in Schlossberger's Vers. einer vergl. Thierchem. S. 141 u. Chemic. Gaz. 1854, p. 284 — Cl. Bernard, Leç. de physiol. expérim. Paris 1855, T. I. p. 306. — Felix Hoppe, Arch. f. pathol. Anat. Bd. XVI, S. 391 u. Chem. Centralbl. 1860. S. 42.

nun kein Kupferoxyd mehr. Drehung der Polarisationsebene endlich bewirkt der Körper nicht. Von seinen übrigen Eigenschaften giebt Hoppe folgende an: Er ist löslich in Wasser, ebenso in absolutem Alkohol, wird weder durh Bleizucker noch durch Bleiessig, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak gefällt, und krystallisirt weder für sich noch mit Chlornatrium zusammen. Dass der fragliche Stoff durch Fäulniss zerstört werde, haben Turner, Virchow und Hoppe beobachtet [1]).

Hoppe und Schaberg analysirten die durch Punction entleerten Flüssigkeiten von zwei Fällen von *Spina bifida*, und zwei Fällen von *Hydrocephalus internus*.

Im ersten Falle von *Spina bifida* waren in 100 Thln.:

	I. Punction	II. Punction	IV. Punction
Wasser	987,49	986,88	986,72
Feste Stoffe . .	12,51	13,12	13,28
Albumin . . .	1,62	2,64	2,46
Wasserextract .	0,70	0,35	0,42
Alkoholextract / Lösliche Salze	9,57	7,52	8,21
Unlösliche Salze	0,25	0,15	0,28

Die Flüssigkeiten reagirten stark alkalisch, wurden beim Erhitzen nur schwach getrübt, durch nachherigen Zusatz von etwas Essigsäure trat flockige Gerinnung ein. Die durch die erste und zweite Punction entleerten Flüssigkeiten reducirten nach Entfernung des Albumins Kupferoxyd, die Flüssigkeit der vierten Punction aber nicht. Kali war nur in Spuren vorhanden.

Im zweiten Falle von *Spina bifida* und in zwei Fällen von *Hydrophalus internus* waren in 100 Thln.:

	Spina bifida		Hydrocephalus	
	I. Punction	II. Punction	I. Punction	II. Punction
Wasser	989,33	989,80	979,01	989,53
Feste Stoffe . . .	10,67	10,20	20,99	10,47
Albumin	0,25	0,55	11,79	0,70
Extractivstoffe . .	2,30	2,00	1,32	1,57
Lösliche Salze . .	7,67	7,20	7,54	7,67
Unlösliche Salze .	0,45	0,45	0,35	0,53

Die Flüssigkeiten der *Spina bifida* waren von auffallender Reinheit und Durchsichtigkeit. Die Flüssigkeit der ersten Punction reducirte Kupferoxydsalze nicht, wohl aber die der zweiten. Die Reaction beider Flüssigkeiten war stark alkalisch, beim Kochen trat kaum Trübung ein, die hydrocephalische Flüssigkeit II. reducirte Kupferoxyd. Im Falle I. erkärt sich der höhere Albumingehalt durch vorhanden gewesene Entzündungen, da Hoppe fand, dass bei eintretender Entzündung der transsudirenden Gefässe in der Hitze coagulirbares Albumin in der Cerebrospinalflüssigkeit auftritt, während dieses in reinen Cerebrospinaltranssudaten ganz zu fehlen scheint.

Die Analysen von Lassaigne, C. Schmidt und Schlossberger stimmen im Wesentlichen mit denen von Hoppe überein. *G.-B.*

---

[1]) Möglicherweise ist er mit dem von Bödecker als Alicyton beschriebenen Körper identisch.

Cerebrot,[1]) Hirnwachs (L. Gmelin), Markpulver, Myelocon (Kühn). — Mit ersterem Namen bezeichnet Couërbe eine von ihm aus dem Gehirn abgeschiedene und analysirte schwefel- und phosphorhaltige Materie, die aber, nach späteren Untersuchungen von Fremy, ein Gemenge ist von Cerebrinsäure (s. d. Art.) mit kleinen Quantitäten von cerebrinsaurem Kalk und von Gehirnalbumin.

Couërbe erhielt es, indem er den aus Cerebrot und Cholesterin bestehenden, aus den alkoholischen und ätherischen Lösungen des Gehirns sich abscheidenden Bodensatz mit Aether behandelte, der das Cholesterin auszog. In 100 Thln. fand Couërbe: Kohlenstoff 67,82, Wasserstoff 11,10, Stickstoff 3,41, Schwefel 2,14, Phosphor 2,33, Sauerstoff 13,21. *G.-B.*

Cereoli, Harnröhrekerzen, Bougies, nennt man dünne Cylinder, die durch Aufrollen von mit Wachs getränkten 8 bis 12 Zoll langen und 1 bis 2 Zoll breiten Leinwandstreifen bereitet werden. Man macht auch Bougies aus Cacaoöl durch Eingiessen in cylindrische Röhren, nach Art der Talglichte. Zuweilen werden der Masse auch noch andere Arzneistoffe, Belladonna-, Opiumextract oder dergleichen beigemengt. *Wp.*

Cerer oder Cerium. Wir wollen hier vershiedene natürlich vorkommende Cerverbindungen aufführen, welche unter dem Namen flusssaures Cerer oder Cerium als Species bekannt und wieder durch erläuternde Beisätze unterschieden wurden. Diese sind nachfolgende:

Cerium, basisch-flusssaures, basisch-flusssaures Cerer, Fluocerin, Hydrocerit, Hydrofluocerit, *Basicérine*, *Cérium hydro-fluaté*, *basic Flucerine*, *Subfluate of Cerium*, *basisk flussspatssyradt Cerium*, von Finbo unweit Fahlun in Schweden, welches krystallinisch derb mit muschligem Bruche und Spuren von Spaltungsflächen in verschiedenen Richtungen vorkommt, dessen Krystallsystem jedoch noch nicht bestimmt ist. Gelb, in Roth und Braun geneigt, wachsartig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, Strichpulver bräunlichgelb, Härte = 4,5. Im Glasbolben erhitzt, giebt dieses Mineral Wasser und wird dunkler; vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar und schwärzt sich, beim Abkühlen wird es braun, roth und zuletzt gelb. Mit Phosphorsalz giebt es heiss ein rothes, nach dem Abkühlen farbloses Glas. In erwärmter Schwefel- und Salzsäure ist es auflöslich. Berzelius[2]) fand darin 84,20 Ceroxyd, 10,85 Flusssäure und 4,95 Wasser, während ein im Aeusseren ähnliches Mineral von der Bastnäsgrube bei Riddarhytta in Schweden, nach Hisinger's[3]) Untersuchung, 36,43 Cer- und Lanthanoxyd, 50,15 Cer- und Lanthanfluorid und 13,41 Wasser ergab.

Cerium, flusssaures mit flusssaurer Yttererde, Fluoyttrocerit, Flussyttrocerit, Yttrocerit, pyramidaler Cerer-Baryt, *Yttria fluatée*, von Finbo und Broddbo bei Fahlun in Schweden, ist gleichfalls nicht genügend krystallographisch bestimmt, da es sich krystallinischderb in unbestimmt eckigen Stücken, eingesprengt, als Ueberzug und Anflug gefunden hat. Spaltungsflächen sind undeutlich und wurden verschieden gedeutet, der Bruch ist uneben bis muschlig.

---

[1]) Couërbe, Annal. d. chim. et d. phys. [2] T. LVI, p. 164. — [2]) Dessen Afhandl. i Fys., Kemi och Min. T. V, p. 67. — [3]) Konigl. Vet. Acad. Handl. 1838, S. 187.

Dunkelviolblau, graulich roth, grau bis weiss, einfarbig und bunt, indem abwechselnde Lagen in der Farbe wechseln; wenig glänzend mit wachsartigem Glasglanze, durchscheinend bis undurchsichtig; Strichpulver weiss; Härte = 4,0 bis 4,5; specif. Gewicht = 3,447. Vor dem Löthrohre ist dieses Mineral unschmelzbar, weiss oder röthlich weiss werdend, giebt mit Borax oder Phosphorsalz farblose Gläser und ist in Säuren löslich. Nach der Analyse von Gahn und Berzelius[1]) enthält es Fluorcalcium mit Fluoryttrium und Fluorcerium und ist als Species zweifelhaft. Ein ähnliches Mineral aus Massachusetts enthält, nach Jackson[2]), dieselben Bestandtheile, nur in anderen Verhältnissen, und etwas Lanthan.

Cerium, neutrales flusssaures, flusssaures Cerium, Fluocerit, Flusscerit, Anhydrocerit, neutrales Fluocerit, *neutralt flussspatssyradt Cerium*, *neutral Fluate of Cerium*, *Cerium fluaté*, *Flucérine*, *Ceriumfluat*, von Broddbo bei Fahlun in Schweden, krystallisirt hexagonal, tafelartige Krystalle ∞P . 0P, zum Theil mit ∞P2 bildend, oder kommt in plattenförmigen Massen auch derb vor mit unebenem bis splittrigem Bruche. Blass ziegelroth, ins Gelbe geneigt, wenig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; Strichpulver gelblich weiss; Härte = 3,5, specif. Gewicht = 4,7. Das vor dem Löthrohre unschmelzbare Mineral giebt im Kolben geglüht wenig Wasser und Flusssäure, weiss, im Glasrohre dagegen dunkelgelb werdend, ist mit Phosphorsalz zu einem rothen, nach dem Erkalten farblosen Glase schmelzbar. Nach der Analyse von Berzelius[3]) enthält es 82,64 Ceroxyd, 1,12 Yttererde, 16,24 Flusssäure.

Cerer-Oxydul, kohlensaures, Hydrocerit, *Carbonate of Cerium*, *Carbocérine*, *Cerium carbonaté*, wurde unrichtig ein Mineral genannt, welches, nach Hisinger's Analyse[4]), wasserhaltiges kohlensaures Ceroxydul sein sollte, durch Mosander's nähere Bestimmung jedoch sich als eine solche Verbindung des Lanthanoxydes erwies und deshalb Lanthanit genannt wurde, welcher Name jetzt für diese Species in Gebrauch ist. Der Lanthanit krystallisirt orthorhombisch, bildet kleine rhombisch-tafelförmige Krystalle, mit dem ebenen Winkel der Basis = 93° bis 94°, welche früher für quadratische gehalten wurden, und kommt ausserdem derb in feinkörnigen, schuppigen bis erdigen Aggregaten vor, ist vollkommen basisch spaltbar, weiss, grau, gelb, rosenroth, perlmutterartig glänzend bis matt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat die Härte = 2, 0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 2,6 bis 2,8. Im Glaskolben erhitzt, giebt er Wasser, vor dem Löthrohre schrumpft er zusammen, wird weiss und undurchsichtig und ist schmelzbar, nach dem Erkalten wird er braun und metallisch glänzend. In Säuren ist er mit Brausen auflöslich. Dieses Mineral, welches zuerst von der St. Görans- oder neuen Bastnäs-Grube bei Ridderhytta in Westmanland in Schweden bekannt war und von Hisinger, Mosander und Hermann[5]) untersucht wurde, fand sich später bei Bethehem in der Grafschaft Lehigh in Pennsylvanien und wurde von

---

[1]) Dessen Afhandl. i Fys., Kemi och Min. T. IV, p. 164. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 127. — [3]) Dessen Afhandl. i. Fys., Kemi och Min. T. V, p. 60. — [4]) Hisinger's Mineral. Geogr. v. Schweden, übersetzt von Wöhler. S. 144; Berzelius, in v. Leonh. Zeitschr. f. Mineralogie. 1825, Bd. II, S. 200. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 203.

L. Smith[1]) und von F. A. Genth[2]) untersucht. Der von C. U. Shepard[3]) angegebene Fundort, die Cantongrube in Georgia, wurde von Genth bestritten, wogegen, nach W. P. Blake[4]), derselbe auch im Sanford Eisenlager von Moriah, Grafschaft Essex, New-York vorkommt. Die Zusammensetsung wurde von J. L. Smith durch die Formel $LaO . Co_2 + 3 HO$ ausgedrückt. *K.*

Cerer-Baryt s. flusssaures Cerium mit flusssaurer Yttererde unter Cerer S. 892.

Cererérz untheilbares s. Cerit.

Cererit, syn. Cerit.

Cererium, syn. Cerium.

Cerin s. Orthit 1ste Aufl. Bd. V, S. 754.

Cerin nannte Chevreul[5]) einen aus dem gewöhnlichen Kork erhaltenen wachsartigen Körper. Man stellt dieses Korkwachs durch Ausziehen von Kork mit Aether oder mit heissem absoluten Alkohol und Verdampfen des Lösungsmittels dar, es scheidet sich zuerst Wachs ab, später setzt sich das Cerin in kleinen gelblichen Nadeln ab (etwa 2 bis 2½ Proc. vom Kork), die durch Umkrystallisiren weiss werden. Dieses Cerin enthält, nach Döpping[6]), 75,0 Kohlenstoff, 10,5 Wasserstoff, 14,5 Sauerstoff; die daraus berechnete, Formel $C_{50}H_{40}O_6$ hat keinen Werth, da das Atomgewicht des Körpers nicht bekannt ist. Das Korkwachs wird in kochendem Wasser weich und backt zusammen, es wird von Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht nicht verseift, giebt bei der trockenen Destillation eine grosse Menge beim Erkalten erstarrendes Fett und hinterlässt Kohle. Mit Salpetersäure erhitzt, wird es nach und nach flüssig und zersetzt sich, es giebt neben Kohlensäure und Oxalsäure eine eigenthümliche Säure, die Cerinsäure von Döpping, welche, nach ihm, der Formel $C_{42}H_{34}O_{13}$ entspricht (gefunden (64,3 Kohlenstoff auf 8,7 Wasserstoff und 27,0 Sauerstoff); mit essigsaurem Blei giebt es einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $PbO . C_{42}H_{33}O_{12}$ entspricht. *Fe.*

Cerin nannte John den in Alkohol löslichen Theil des Bienenwachses, der später von Boudet und Boissenot, von Ettling u. A. mit verschiedenem Erfolge untersucht ward. Lewy hielt das Cerin für eine einfache Substanz, die nach seiner Angabe beim Erhitzen mit Kali-Kalk unter Entwickelung von Wasserstoff Stearinsäure gäbe. Gerhardt hielt daher das Cerin für den Aldehyd der Stearinsäure. Anderen Chemikern, namentlich Warrington und Francis, gelang die Ueberführung von Cerin in Stearinsäure durch Kalihydrat nicht. Brodie zeigte dann später, dass das sogenannte Cerin unreine Cerotinsäure sei, welche etwas Palmitinsäure und wechselnde Mengen Myricin beigemengt enthielte (vergl. die Art. Cerotinsäure, Myricin und Wachs).

Cerinin[7]) nennt Wackenroder ein wachsartiges Fett, wel-

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. Bd. XVI, S. 228; Bd. XVIII, S. 378, 427. — [2]) Ebend. Bd. XXIII, S. 425. — [3]) Ebend. Bd. XXII, S. 257; Bd. XXIV, S. 44. — [4]) Ebend. Bd. XXVI, S. 354. — [5]) Annal. de chim. T. XCVI, p. 170. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 289. — [7]) Archiv d. Pharm. Bd. LX, S. 23; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 315.

ches er durch Ausziehen einer Braunkokle von Gerstewitz bei Merseburg (etwa 18 Proc. der trockenen Kohle) erhielt. Seine Zusammensetzung soll $C_{20}H_{19}O_2$ sein, da vier Analysen aber von 76,7 bis 78,1 Kohlenstoff und von 11,1 bis 12,3 Wasserstoff gegeben haben, so lässt sich natürlich keine Formel feststellen. Das Fett ist bei gewöhnlicher Temperatur knetbar, bei 100° C. flüssig, löst sich schwer in Weingeist, lässt sich nicht verseifen und giebt bei der trockenen Destillation ein krystallinisches Product. Es sind noch weitere Untersuchungen nöthig, um über die Eigenthümlichkeiten des Cerinins zu entscheiden. *Fe.*

Cerininsäure[1]), Cerinsäure von Lewy, *Acide cerinique*, ist das Product, welches sich beim Verseifen von Wachs mit kochender Kalilauge bildet; also unreine Cerotinsäure, die bei 65° C. schmolz und sich in heissem absoluten Weingeist löste. *Fe.*

Cerinit, $3(CaO . SiO_3) + 2(Al_2O_3 . 3 SiO_3) + 12 HO$, nach H. How[2]) ein im Trapp der Fundybay mit Centrallassit und Cyanolith vorkommendes Mineral, welches eine $^1/_8$ Zoll dicke Rinde nierenförmiger Massen bildet. Es ist amorph, etwas wachsartig glänzend, undurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, weissem oder gelblichweissem Wachse im Aussehen gleichend. Härte = 3,5. Vor dem Löthrohre ohne Anschwellen schmelzbar, in Salzsäure unvollständig löslich. *K.*

Cerinsäure von Döpping s. unter Cerin von Chevreul.

Cerinsäure von Lewy s. Cerininsäure.

Cerinstein, syn. Cerit.

Cerit, Cererit, Cerinstein, untheilbares Cererz, oxydirtes kieselhaltiges Cerium, Ochroit, Bastnäs Tungsten, *Cérium oxydé silicifère, Cérium oxydé siliceux rouge, Cerium-Ore, Tustene rosso, Ferricalcites.* Die wesentlichen Bestandtheile sind nach Klaproth[3]), Vauquelin[4]), Hisinger[5]) Kieselsäure, Ceroxydul und Wasser, auch enthält er etwas Lanthan-, Didym- und Eisenoxyd, und Berzelius stellte die Formel $3 CeO . SiO_3 + 3 HO$ auf. Nach einer neueren Untersuchung aber von Th. Kjerulf[6]) sollen die Verhältnisse der Bestandtheile der Formel $2(3 RO . SiO_3) + 3 HO$ entsprechen, welche C. Rammelsberg[7]) durch neue Analysen und besondere Bestimmungen des Wassergehaltes bestätigte. Das krystallinische derbe und zum Theil krystallinischkörnig abgesonderte Mineral von der St. Göraus- oder neuen Bastnäs-Grube bei Riddarhytta in Westmanland in Schweden hat feinsplittrigen bis unebenen Bruch, ist röthlich grau, schmutzig pfirsichblüthroth oder röthlich braun gefärbt, schimmert oder hat schwachen wachsartigen Demantglanz, ist undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend und spröde. Das Strichpulver ist graulich weiss; die Härte = 5,5, das specif. Gewicht = 4,9 bis 5,0. Vor dem Löthrohre ist der

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 444; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S, 70. — [2]) Edinb. new phil. Journ. T. X, p. 84. — [3]) Dessen Beiträge. Bd. IV, S. 147. — [4]) Annal. d. mus. d'hist. naturelle. T. V, p. 412. — [5]) Afh. i Fys. Bd. III, S. 287. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 382. — [7]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 631.

Cerit für sich unschmelzbar und wird graulich gelb, mit Borax geschmolzen, giebt er in der Oxydationsflamme ein dunkelgelbes Glas, das beim Erkalten heller wird; in der Reductionsflamme zeigt das Glas eine schwache Eisenreaction. In Salzsäure ist er leicht löslich, gelatinöse Kieselsäure ausscheidend. *K.*

Cerium, Cererium, Cer, Cermetall. Zeichen = Ce; Aequivalentenzahl 46,0. Marignac.

Im Jahre 1803 fand Klaproth[1]) in einem Mineral aus den Bastnäs Eisengruben zu Ryddarhytta in Schweden einen neuen Körper, welchen er für eine Erde hielt und wegen seiner braunen Farbe mit dem Namen Ochroiterde (ωχρὸς, bräunlich gelb) belegte. Berzelius und Hisinger hatten in demselben Jahre dieses Mineral untersucht und daraus ein Metall abgeschieden, welches sie (nach dem 1801 von Piazzi entdeckten Planeten Ceres) Cerium nannten. Das Mineral, aus welchem sie das Oxyd desselben, Ceroxyd, abgeschieden, erhielt den Namen Cerit (s. d. Art.). Den Namen Cerium änderte Klaproth wegen der denkbaren Ableitung von *cera*, Wachs, in Cererium. 1839 entdeckte Mosander, dass das bis dahin für rein gehaltene Ceriumoxyd das Oxyd eines zweiten, dasselbe überall begleitenden Metalls, von ihm Lanthan (s. d. Art.) genannt, enthielt, und 1842 fand er im Ceroxyd noch das Oxyd eines dritten von ihm Didym (s. d. Art.) genannten Metalles.

Das Cer findet sich als Fluorcerium, und kommt oxydirt in einigen seltenen scandinavischen, sibirischen und grönländischen Mineralien vor, namentlich im Cerit, Allanit, Gadolinit, Orthit u. s. w.

Das Cerium ist nicht durch Kohle reducirbar. Die Angaben von Vauquelin, nach welchen es durch Glühen des weinsauren Salzes reducirbar und dabei flüchtig sein soll, beruhen auf einem Irrthum (Beringer). Auch die Angaben über seine Reducirbarkeit durch einen galvanischen Strom[2]) sind nicht zuverlässig.

Die Reduction des Ceriums kann, wie Mosander gezeigt hat, ganz auf dieselbe Weise wie die des Aluminiums bewirkt werden, nämlich aus dem wasserfreien Chlorür (s. Cerchlorür) vermittelst Kalium oder Natrium. Die Einwirkung geht, wenigstens bei Anwendung des letzteren, ohne Feuererscheinung vor sich und kann in einem Glasrohr vorgenommen werden. Man legt in das zugeschmolzene Ende eines etwas starken Glasrohrs eine Kugel von Natrium, darauf eine Lage von Cerchlorür, dann wieder Natrium und so fort, und erhitzt dann das Rohr zwischen Kohlenfeuer bis zum vollen Glühen und anfangenden Erweichen. Seine innere Fläche wird dabei schwarzbraun von

---

[1]) Klaproth, Gehlen's N. allgem. Journ. d. Chem. Bd. II, S. 303. — Berzelius u. Hisinger, Ebendas. Bd. II, S. 397. — Vauquelin, Ebendas. Bd. V, S. 189. — Laugier, Annal. d. chim. T. LXXXIX, p. 306. — Hisinger, Schweigg. Journ. Bd. XVII, S. 424. — Thomson, Gilb. Annal. Bd. XLIV, S. 123. — Gahn u. Berzelius, Schweigg. Journ. Bd. XVI, S. 248. — Mosander, Berzelius' Lehrb. 1826, Bd. II, S. 416; Kastn. Arch. Bd. X, S. 470. — Beringer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 134. — Watt's Quart. Journ. of Chem. Soc. T. II, p. 131. — Marignac, Annal. d. Pharm. u. Chem. Bd. LXVIII, S. 212; Bd. LXXI, S. 306. — Bunsen, Annal. d. Pharm. u. Chem. Bd. LXXXVI, S. 265, 286; Bd. CV, S. 40, 45. — Holtzmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 321. — Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 40. — Czudnowicz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 16. — Stapf, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 257.

[2]) Children, Annal. Phil. Vol. II, p. 147. — Schweigg. Journ. Bd. XIII, S. 108.

reducirtem Silicium, welches sich aber nicht ablöst. Nach dem Erkalten zerschneidet man das Rohr in mehrere Stücke und wirft sie in ein grosses Glas voll ganz kalten Wassers, wobei sich das noch freie Natrium oxydirt, das gebildete Chlornatrium sich auflöst und das Cerium sich als ein schweres graues Pulver abscheidet. Man wäscht es wiederholt und rasch mit kaltem kohlensäurefreien Wasser, entfernt dabei das etwa gebildete leichtere flockige Oxyd durch Abschlämmen, wäscht zuletzt mit Alkohol ab und lässt es rasch trocknen.

Das von Mosander dargestellte lanthanhaltige Cerium war ein chocoladenbraunes Pulver. Das reine Cerium dagegen ist grau, es sieht ganz wie Pulver von Platinschwamm aus und wird unter dem Polirstahl metallglänzend (Beringer). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzendem Feuer und lebhaftem Funkensprühen zu braunem Oxyd. Es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffentwickelung, jedoch nur sehr langsam, so dass man bei seiner Darstellung durch die Behandlung mit Wasser nur wenig verliert. Bei Siedhitze geht diese Oxydation viel lebhafter vor sich. Es verwandelt sich dabei in flockiges Oxyd-Oxydulhydrat. Eben so oxydirt es sich nach und nach auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft, so wie mit Leichtigkeit durch die verdünntesten Säuren. Es verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlor-, Brom- und Schwefelgas.

Beringer's sogenanntes reines Cerium war indessen noch didymhaltig. *(Br.) Hl.*

Cerium, Erkennung und Bestimmung.

Die Salze der verschiedenen Oxydationsstufen des Cers zeigen abweichende Reactionen.

Die Ceroxydulsalze sind farblos von zusammenziehendem süssem Geschmack. Ihre neutralen Lösungen röthen Lackmus. Die Ceroxydsalze sind gelb oder roth wie auch ihre Lösungen. Sie haben einen herben säuerlich süssen Geschmack.

Gegen Reagentien verhalten sich die Lösungen der Ceroxydulsalze folgendermaassen.

Kalihydrat und Ammoniak fällen aus denselben weisses voluminöses Ceroxydulhydrat, welches beim Auswaschen durch Bildung von Oxyd gelblich oder bräunlich wird.

Kohlensaure Alkalien fällen weisses voluminöses kohlensaures Salz, im Ueberschusse etwas löslich. Es verwandelt sich unter der Flüssigkeit in krystallinische glänzende Schuppen.

Phosphorsaures Natron erzeugt in den neutralen Ceroxydullösungen einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Salz.

Oxalsaures Kali fällt im Ueberschuss zugesetzt selbst aus ziemlich sauren Lösungen weisses oxalsaures Ceroxydul, der Niederschlag ist unlöslich in Oxalsäure, aber löslich in viel Salzsäure.

Schwefelsaures Kali scheidet aus den Lösungen der Ceroxydulsalze, sogleich oder nach einiger Zeit ein weisses krystallinisches Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ceroxydul ab. Dieses löst sich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali nicht auf.

Ferrocyankalium erzeugt einen weissen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Ferridcyankalium so wie Schwefelwasserstoff geben keine Fällung.

Schwefelammonium fällt weisses Oxydulhydrat.

Vor dem Löthrohre wird das Ceroxydul in Ceroxyd verwandelt, welches sich in Borax und Phosphorsalz in der äusseren Flamme zu einer rothen Perle löst, die beim Abkühlen abblasst, oft ihre Farbe gänzlich verliert.

Um in unlöslichen Verbindungen des Ceroxyduls dieses nachzuweisen, löst man dieselben am besten in einer Säure auf, bringt in die Lösung Krystalle von schwefelsaurem Kali, um so die Bildung des schwerlöslichen schwefelsauren Ceroxydul-Kalis zu veranlassen. Sind Lanthan und Didym mit zugegen, so bilden diese ebenfalls Doppelsalze.

Aus den Lösungen der Ceroxydsalze fällen Kali und Ammoniak gelbliches Hydrat oder basisches Salz. Schwefelsaures Kali fällt daraus ein citronengelbes Doppelsalz.

Die quantitative Bestimmung des Ceriums geschieht auf die Weise, dass man die Auflösungen, gleichviel ob sie Oxydul oder Oxyd enthalten, mit Aetzkali oder Ammoniak niederschlägt. Ersteres ist vorzuziehen, weil durch das Ammoniak leicht basische Salze entstehen. Der Niederschlag wird getrocknet und gewogen. Der geglühte Niederschlag besteht aus Ceroxyd mit Ceroxydul gemengt. Enthält er Lanthan und Didym, so ist er ziegelroth, sonst gelb mit einem Strich ins Rothe (Rose).

Bunsen bestimmt das Cer neben Lanthan in der Weise, dass er die als oxalsaure Salze abgeschiedenen Oxyde in concentrirter Schwefelsäure löst und mit Kali fällt. Die Oxydulhydrate werden alsdann in concentrirter Aetzkalilauge suspendirt, mit Chlorgas behandelt und dann sorgfältig ausgewaschen. Es entsteht hierbei, wie Kjerulf zeigte, $CeO . Ce_2 O_3$, welches man noch feucht im Kölbchen mit concentrirter Salzsäure übergiesst. Die braune Lösung entwickelt beim Erhitzen auf 1 Aeq. $CeO . Ce_2 O_3$, 1 Aeq. Chlor, welches in einer titrirten Jodkaliumlösung 1 Aeq. Jod ausscheidet. (Ueber diese Methode im Allgemeinen siehe Analyse, volumetrische Bd. I, S. 917).

Bei der Darstellung des Ceroxyds sind die hauptsächlichsten Methoden angegeben, welche man vorgeschlagen hat, das Ceroxyd von seinen Begleitern, dem Lanthan- und Didymoxyd, zu trennen. Sämmtlich sind sie nicht quantitativ, wesshalb wir hier nur auf dieselben verweisen können.

Das Cerium gehört nicht zu den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbaren Metallen und kann daher von diesen durch jenes Gas getrennt werden. Vom Zinkoxyd könnte man es durch Ammoniak scheiden, welches im Ueberschuss angewendet das Zinkoxyd auflösen, die Ceroxyde hingegen ungelöst zurücklassen würde. Eisenoxyd wird vom Ceroxyde so geschieden, dass man die saure Auflösung beider mit Ammoniak neutralisirt, dann das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak und zuletzt das Ceroxyd durch einen Ueberschuss von Ammoniak fällt. Vom Manganoxydul trennt man die Ceroxyde, indem man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Salmiak versetzt, um das Manganoxydul aufgelöst zu erhalten, dann das Ceroxyd durch Ammoniak niederschlägt und rasch unter möglichstem Abschluss der Luft filtrirt. Von der Zirkonerde ist das Ceroxyd schwierig zu scheiden. Es geschieht, nach Berzelius, am besten auf die Art, dass

man die kochende Auflösung beider mit schwefelsaurem Kali versetzt, wodurch der grösste Theil der Zirkonerde als basisches Salz gefällt wird. Den Rest derselben schlägt man durch ein wenig Ammoniak nieder, welches jedoch nicht so viel betragen darf, um die saure Flüssigkeit zu neutralisiren. Aus dem Filtrate wird das Ceroxyd mit Ammoniak gefällt. Von der Yttererde geschieht die Trennung des Ceriums folgendermaassen: man stellt in die Auflösung, sie mag sauer sein oder nicht, eine Kruste von schwefelsaurem Kali, so dass sie etwas herausragt, um alle Theile der Flüssigkeit damit zu sättigen. Das Ceroxyd bildet mit dem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung desselben unlöslich ist; die Yttererde hingegen bildet ein lösliches Doppelsalz. Nach 24 Stunden wird das erstere abfiltrirt, mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali gewaschen, dann in heissem Wasser gelöst und das Ceroxyd daraus mit Aetzkali gefällt. Die Magnesia wird von den Ceroxyden auf gleiche Art getrennt, wie das Manganoxydul. Die Trennung der Ceroxyde von Kalk, Strontian und Baryt, so wie von den fixen Alkalien geschieht durch Ammoniak, welches nur die ersteren fällt; jedoch muss man Sorge tragen, dass das Ammoniak keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, wodurch ein Theil der alkalischen Erden als kohlensaure Salze mit niedergeschlagen werden würden. Die Scheidung von der Baryterde kann auch durch Schwefelsäure geschehen. *(Wp.) Hl.*

Cerium, oxydirtes kieselhaltiges, syn. Cerit.

Ceriumbromid, Cerbromür, Bromcerium. Die lanthanhaltige Verbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden und ist zerfliesslich. Bei Luftabschluss ist sie ohne Zersetzung schmelzbar, bei Luftzutritt entweicht Brom und es bleibt in Wasser unlösliches Bromcerium-Ceroxydul zurück, welches mit Salpetersäure Brom entwickelt. *Hl.*

Ceriumcarburet, Cercarburet, Kohlencerium (lanthanhaltiges). Laugier erhielt durch heftiges Glühen von mit Oel befeuchtetem Ceroxydul in einer Porcellanretorte eine schwarze glänzende Masse vom Gewicht des angewandten Oxyduls, welche sich an der Luft von selbst entzündete und zu Oxyd verbrannte. Mosander zerlegte oxalsaures Ceroxydul bei nicht sehr hoher Temperatur und behandelte das erhaltene schwarzgraue Pulver mit concentrirter Salzsäure. Es hinterblieb ein in Säuren unlösliches Kohlencerium, das an der Luft erhitzt lebhaft zu Oxyd verglimmte. Dasselbe erhält man auch durch gelindes Glühen des weinsauren Oxydulsalzes. *Hl.*

Ceriumchlorid, Cerchlorid: $Ce_2\,Cl_3$. Es entsteht durch Behandeln von Ceroxyd mit Salzsäure in der Kälte. Die erhaltene rothgelbe Lösung entwickelt bei der geringsten Erwärmung Chlor, wird goldgelb und enthält nun Ceriumchlorür und Ceriumchlorid. Durch längeres Kochen erhält man eine Lösung von Ceriumchlorür. *(Br.) Hl.*

Ceriumchlorür, Cerchlorür: $Ce\,Cl$. Cerium in Chlorgas erhitzt, verbrennt lebhaft. Man erhält das wasserfreie Salz durch Erhitzen des Cersulfurets in einem Strom von trockenem Chlorgas, wobei sich Chlorschwefel verflüchtigt und das Chlorür als eine weisse poröse Masse zurückbleibt. Oder man versetzt eine Cerchlorürlösung mit Sal-

miak, verdampft zur Trockne und erhitzt das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Bei starkem Glühen schmilzt es ohne zu sublimiren und zersetzt sich bei Luftzutritt unter Entwickelung von Chlor. Es entsteht ferner unter Sauerstoffentwickelung beim heftigen Glühen von Ceroxyd in Chlorgas. Man erhält es dabei in Form einer geschmolzenen krystallinischen Masse, die jedoch, wenn die Einwirkung des Chlors nicht sehr lange forgesetzt wurde, noch Oxyd beigemengt enthält. Leichter geschieht seine Bildung, wenn man ein Gemenge von Ceroxyd und Kohle in Chlorgas glüht. In beiden Fällen erhält man eine geringe Menge eines gelblich weissen Sublimats, das mit Wasser eine trübe Auflösung giebt und ein Oxychlorür zu sein scheint (Beringer).

Das wasserfreie Salz löst sich unter starker Erhitzung in Wasser; die Lösung ist farblos. Im krystallisirten wasserhaltigen Zustande erhält man es durch Behandeln von Ceroxyd mit Salzsäure in der Hitze und Abdampfen der Lösung zur Syrupsconsistenz. Gewöhnlich bildet es treppenförmig gereihte undeutliche Krystalle und nur selten gelingt es, diese wohl ausgebildet zu erhalten. Sie zerfliessen an der Luft, lösen sich mit blass rosenrother Farbe in ihrem gleichen Gewicht Wasser und in 3 bis 4 Theilen Weingeist, welche Lösung mit grüner funkelnder Flamme brennt. Versucht man das Wasser im Salz durch Erhitzen zu entfernen, so entwickelt sich Salzsäure und es bleibt ein Oxychlorür zurück, das in Säuren unlöslich ist. Bei stärkerem Glühen wird auch dieses zersetzt und es bleibt Ceroxyd. Das wasserfreie Ceriumchlorür wird durch Kalium und Natrium in der Hitze zersetzt.

(Br.) Hl.

Ceriumcyanür, Cercyanür, Cyancerium: Ce Cy. Es entsteht beim Versetzen einer Ceroxydullösung mit Cyankalium ein schleimiger weisser Niederschlag von Cercyanür, der aber schnell unter Entweichen von Blausäure in Ceroxyduloxydhydrat übergeht.

(Br.) Hl.

Ceriumfluorid, Cerfluorid, Fluorcerium: $Ce_2 F_3$. Das neutrale Salz findet sich natürlich zu Finbo bei Fahlun (s. S. 893). Es bildet derbe und blättrige Massen von blass ziegelrother bis gelber Farbe. Es ist unschmelzbar, giebt beim Erhitzen etwas Wasser und Flusssäure und verwandelt sich in weisses Fluorür. Das basische Cerfluorid, $Cl_2 F_3 + (Ce_2 O_3 + HO)$ (Berzelius), findet sich ebenfalls natürlich in unschmelzbaren rothgelben oder braungelben krystallinischen Massen (s. S. 892) (Berzelius). *Hl.*

Ceriumfluorür, Cerfluorür, Ce F. Es wird erhalten durch Fällung eines Ceroxydulsalzes mit Fluorkalium, bildet ein weisses unlösliches Pulver, welches durch Kalium nicht zersetzt wird (Mosander). *Hl.*

Ceriumhyperoxyd, Ceriumhyperoxydul. Beim Glühen von salpetersaurem Ceroxyd soll sich Cerhyperoxydul $C_3 O_5$ oder $Ce_2 O_3 . Ce O_2$ bilden, welches beim Behandeln mit Schwefelsäure sich zersetzen soll, indem sich basisches Oxydsalz ungelöst abscheidet, worauf Kalilauge aus dem Filtrat braunes Cersuperoxydhydrat fällt (Hermann). Die Existenz dieser beiden Oxyde ist jedoch noch zweifelhaft.

Ceriumjodür, Cerjodür, Jodcerium: Ce I. Die Auflösung des Ceroxyduls in Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Abdampfen durch Ausscheiden von Jod. Nach dem Glühen der trockenen Masse bleibt Ceroxyd (Beringer). *(Br.) Hl.*

Ceriumoxyd, Ceroxyd: $Ce_2 O_3$. Als hauptsächlichstes Material zur Darstellung des Ceroxydes dient der Cerit (s. d. Art.). Man kann ihn mit Salzsäure oder Königswasser zersetzen, allein dies geschieht nur schwierig vollständig, selbst wenn er sehr fein zerrieben ist, viel leichter wird seine Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt. Klaproth kochte das feingepulverte Mineral mit Salzsäure, dampfte zur Abscheidung der Kieselsäure ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf, neutralisirte genau mit Ammoniak, fällte das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak und im Filtrate mit Ammoniak die Ceroxyde. Nach Berzelius kocht man das feingepulverte Mineral mit Königswasser, verdunstet die Lösung zur Trockne und nimmt die Masse, nachdem sie gelinde erhitzt ist, wieder mit Wasser auf. Das Filtrat versetzt man mit benzoësaurem Ammoniak, filtrirt von abgeschiedenem benzoësauren Eisenoxyd ab und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und die Masse in einer Retorte geglüht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Das bleibende Chlorür wird dann in Wasser gelöst, durch Aetzkali zersetzt, der entstehende Niederschlag getrocknet und geglüht. Nach Laugier kann man die hier vorgeschriebene Fällung des Eisens mit benzoësaurem Ammoniak unterlassen. Die Ceroxyde und Eisenoxyd werden zusammen durch Ammoniak abgeschieden, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit Oxalsäure digerirt. Hierdurch wird nur das Eisenoxyd gelöst, während Ceroxyd als unlösliches Oxalsäuresalz zurückbleibt, aus welchem man entweder durch Ammoniak oder Glühen des Salzes an der Luft das Oxyd abscheiden kann. Beringer erhitzt den gepulverten Cerit mit Königswasser, dampft zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf, filtrirt von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab und fällt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff Kupfer und Wismuth. Zur Abscheidung des Eisens wird nun die Lösung mit Chlor behandelt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht. Im Filtrat wird das Ceroxyd durch überschüssiges Ammoniak gefällt.

Das Mineralpulver wird mit Vitriolöl übergossen, womit es sich stark erhitzt und nach einiger Zeit eine trockene Masse bildet, welche mit kaltem Wasser bis zur völligen Lösung der schwefelsauren Salze behandelt wird. Man filtrirt von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab, concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, wenn sie durch die Waschwasser zu verdünnt geworden, mischt sie mit einer heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali und lässt erkalten. Hierdurch werden Cer, Lanthan und Didym als schwefelsaure Doppelsalze gefällt, während Eisen etc. gelöst bleiben. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. In die ablaufende Flüssigkeit werden noch Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali gestellt und dadurch noch ein Rest des Doppelsalzes gefällt. Das erhaltene Gemenge der Doppelsalze wird unter Zusatz von

etwas Salzsäure in hinreichend siedendem Wasser gelöst nnd die Ceroxyde mit überschüssigem kaustischen Kali ausgefällt[1]).

Ist der Eisengehalt der Lösung, aus welcher das schwefelsaure Doppelsalz abgeschieden werden soll, nur einigermaassen bedeutend, so enthält das niederfallende Doppelsalz stets eine gewisse Menge Eisenoxyd als basisches Doppelsulfat, das selbst durch wiederholtes Lösen in viel salzsäurehaltendem Wasser und Fällen mit schwefelsaurem Kali kaum zu beseitigen ist. Schmidt[2]) schlägt daher vor, das eisenhaltige Doppelsalz mit Kohle zu glühen, das gebildete Schwefelkalium auszuwaschen, die bleibenden Schwefelmetalle in Salzsäure zu lösen, durch Chlor oder Salpetersäure das gebildete Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und durch Eintrocknen den Säureüberschuss zu entfernen. Der Rückstand wird mit Wasser wieder aufgenommen, 24 Stunden mit geschlämmtem kohlensauren Baryt digerirt, wodurch alles Eisenoxyd abgeschieden wird. Aus dem Filtrat fällt man den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure und alsdann die Ceroxyde mit Alkali.

Gepulverter Cerit wird in einer Porcellanschale mit Vitriolöl vermischt, so dass ein dicker Brei entsteht der unter starker Erhitzung weiss wird und endlich ein weisses trockenes Pulver lässt. Dies bringt man in einen Thontiegel und erhitzt es längere Zeit unter der Rothgluth. Nach dem Erkalten rührt man das Pulver nach und nach in kaltes Wasser ein. Es bleibt hierbei etwas von Eisenoxyd gefärbte Kieselsäure ungelöst zurück, die man abfiltrirt, worauf die gelösten schwefelsauren Ceroxyde durch Kochen zum grössten Theil gefällt werden (Marignac).

Nach den verschiedenen hier angegebenen Verfahrungsweisen erhält man stets lanthan- und didymhaltendes Ceroxyd, und wir kommen nun zur Beschreibung der Abscheidung des Ceroxydes aus dem Gemenge.

Mosander's Verfahren zur Trennung der drei Oxyde gründete sich darauf, dass Ceroxyd in verdünnter Salpetersäure schwerer löslich ist als Lanthan- und Didymoxyd. Er löst deshalb das Gemenge in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, verjagt die Salpetersäure durch Glühen, und behandelt den Rückstand einige Stunden bei gelinder Wärme mit einem Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 100 Thln. Wasser, wodurch Lanthanoxyd mit etwas Ceroxyd gelöst wird, das meiste Ceroxyd mit wenig von den anderen Oxyden zurückbleiben. Da beim Glühen des salpetersauren Salzes nicht, wie Mosander annahm, alles Oxydul in Oxyd übergeht, sondern Ceroxydoxydul gebildet wird, so wird ein erheblicher Theil des Cer als Oxydul von der Salpetersäure aufgenommen.

Marignac digerirt die durch Glühen der salpetersauren Salze erhaltenen Oxyde zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann aber mit etwas concentrirter, welche die letzten Spuren von Lanthan und Didym wegnimmt. Das so erhaltene Ceroxyd muss nochmals gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, geglüht und nochmals mit Salpetersäure behandelt werden. Diese Methode hat, nach Watts, den Uebelstand, dass das Ceroxyd durch Digestion mit der sauren Flüssigkeit so fein vertheilt wird, dass es tagelang in derselben suspendirt bleibt,

---

[1]) Wöhler, prakt. Uebungen S. 111.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 329.

beim Filtriren durch das Filter geht, und zuletzt dies völlig verstopft. Durch Erwärmen der Flüssigkeit und Auswaschen des Niederschlags mit einer Lösung von Salmiak oder salpetersaurem Ammoniak kann diesem Uebelstande einigermaassen abgeholfen werden. Die Ammoniaksalze werden alsdann durch Glühen entfernt.

Hermann[1]) schlägt vor, zur Reindarstellung des Ceroxydes das nach der Behandlung der drei Oxyde mit Salpetersäure bleibende unreine Ceroxyd in mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit noch 50 Thln. destillirtem Wasser zu vermischen und alsdann zum Kochen zu erhitzen. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und setzt reines basisch-schwefelsaures Ceroxyd ab, es bleibt dabei indessen noch viel Cer in Lösung. Um dies zu erhalten, fällt man die Lösung mit Aetznatron, löst den entstandenen Niederschlag in Salpetersäure, dampft ab, glüht, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, löst das bleibende Ceroxyd in Schwefelsäure, verdünnt die Lösung und erhitzt zum Kochen. Durch Glühen des basisch-schwefelsauren Salzes mit seiner doppelten Menge kohlensauren Natrons und Auswaschen der Salze erhielt Hermann das reine Ceroxyd.

Mosander trennt das Ceroxyd von den beiden Begleitern durch Chlorgas, welches Ceroxydul, nicht aber Lanthan- und Didymoxyd höher oxydirt. Der durch Kali aus der Lösung der Ceroxyde erhaltene Niederschlag wird in der Flüssigkeit suspendirt mit Chlorgas behandelt, wobei Lanthan- und Didymoxyd sich auflösen, während dem Ceroxyduloxyd ungelöst bleibt. Dies wird wiederholt gelöst, mit Kali gefällt und mit Chlor behandelt. Zuletzt digerirt man es mit Salpetersäure, fällt mit Kali, filtrirt ab, wäscht aus und glüht. Um das so erhaltene lanthan- und didymfreie Ceroxyd von unterchloriger Säure und Kalisalzen zu reinigen, löst es Watts in heisser Salzsäure, fällt mit oxalsaurem Ammoniak, wäscht den Niederschlag aus und glüht ihn.

Watts empfiehlt als bestes Verfahren zur Trennnung des Cer, von Lanthan und Didym, das durch Glühen der salpetersauren Salze erhaltene Oxydgemisch mit einer Salmiaklösung zu kochen, wodurch die Oxyde der letzteren Metalle ausgezogen werden. Man wiederholt dieses Auskochen so lange, bis die abgegossene Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt. Das Ceroxyd wird alsdann zur Verjagung des Ammoniaksalzes geglüht.

Nach Bonaparte[2]) kann man das Cer vom Didym durch Valeriansäure trennen, welche aus einer Lösung der Oxyde in Salpetersäure nur das erstere niederschlägt, ohne eine Spur des letzteren. Dagegen bleibt in der Auflösung bei dem Didymoxyd noch Ceroxyd zurück. Auch ist das Verhalten des Lanthans gegen Valeriansäure nicht angegeben.

Bunsen's Methode zur Darstellung vollkommen reiner Cerverbindungen aus Cerit ist basirt auf das Verhalten des Ceroxyduls beim Glühen mit Magnesia, wodurch jenes wie das Manganoxydul in Oxyd verwandelt wird.

Ein Theil feines Ceritpulver wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem consistenten Brei angerührt und erwärmt; das so erhaltene graue Pulver wird in einem hessischen Tiegel so lange der Rothglüh-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 184. — [2]) Compt. rend. T. XVI, p. 1003.

hitze ausgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser übergossen eine eisenfreie Lösung giebt, worauf zuerst mit Wasser, dann durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen wird. Enthält die Lösung noch etwas Eisen, so fällt man dieses durch vorsichtige Neutralisation mit kohlensaurem Natron und fällt aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das Kupfer, Wismuth und Molybdän. Die Lösung welche noch etwas Phosphorsäure, Kalk, Yttererde und Magnesia enthält, wird nun mit einem dem angewandten Cerit gleichen Gewichte eisenfreien Bittersalzes vermischt, zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird 2 bis 3 Stunden schwach geglüht, wodurch alles darin enthaltene kohlensaure Ceroxydul in Ceroxyd verwandelt wird, welches sich vollständig und leicht mit den übrigen Oxyden in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen zu einer tief braunrothen Flüssigkeit löst. Diese enthält ausser einer kleinen Menge salpetersaurer Yttererde ein Doppelsalz von salpetersaurem Ceroxyd und Didymoxyd mit salpetersaurer Lanthanerde und Magnesia. Um das Cer aus dieser Lösung abzuscheiden, wird dieselbe mit viel Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit einer kleinen Menge Schwefelsäure so lange versetzt, als sich noch eine Vermehrung des entstehenden Niederschlags zeigt. Das Cer fällt dadurch sogleich völlig rein als ein basisches Oxydsalz in der Form einer gelblich weissen flockigen Masse nieder, die sich auf dem Filter nur schwierig, aber durch Decantation mit heissem etwas Schwefelsäure enthaltenden Wasser leicht und vollständig auswaschen lässt. Die so erhaltene Cerverbindung, löst sich leicht in concentrirter Säure zu einer gelben Lösung, die mit schwefliger Säure reducirt und mit Oxalsäure aus saurer Lösung gefälllt chemisch reines oxalsaures Ceroxydul liefert, welches an der Luft geglüht ein weisses kaum gelblich gefärbtes Oxyduloxyd hinterlässt. Die vom Cerniederschlage getrennte Lösung enthält noch erhebliche Mengen von Cer, die durch eine abermalige, der beschriebenen gleiche Behandlung gewonnen werden können.

Diese Methode ist durch Jegel unter Bunsen's Leitung wesentlich vereinfacht. Der fein gepulverte Cerit wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und im Sandbade zur Trockne eingedampft. Die zusammengebackene Masse, die sich anfangs stark aufgebläht hatte, wird wieder gepulvert, wiederholt mit siedendem Wasser, zuletzt mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, durch die erhaltene Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff geleitet, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat gekocht und nach beträchtlichem Salzsäurezusatz durch Oxalsäure gefällt. Die oxalsauren Salze werden durch Decantation mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit der äquivalenten Menge (etwa der halben Gewichtsmenge) eisenfreier trockener *Magnesia alba* gemischt, zur möglichst innigen Mengung mit Wasser zusammengerührt, getrocknet und unter beständigem Umrühren in einer Porcellanschale so lange über freiem Feuer der schwachen Rothgluth ausgesetzt, bis die Oxalsäure sich zersetzt und das Cer sich vollständig in Oxyd umgewandelt hat, welches man an der vollkommenen Löslichkeit einer herausgenommenen Probe in Salpetersäure erkennt. Die geglühten Oxyde werden dann in siedender Salpetersäure gelöst, die Lösung wird so lange erwärmt bis fast alle freie Säure verjagt ist und die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse in Wasser gelöst. Es werden dazu je 100 Grm. des Salzes mit 100 C. C.

kalten Wassers in einer Reibschale zerrieben, die Lösung schnell filtrirt und in 2 Liter siedendes Wasser eingetragen, dem zuvor 12 C.C. concentrirte Schwefelsäure beigemischt waren. Dabei scheidet sich schwefelsaures Ceroxyd in vollkommen reinem Zustande ab, das mit der gleichen Mischung von Wasser und Schwefelsäure durch Decantation ausgewaschen wird. Es ist nöthig, die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit vorher zu kochen und nach Eintragung des Niederschlags die ganze Masse noch kurze Zeit aufwallen zu lassen, da sich der Niederschlag dann leichter absetzt, und sich sonst auch eine zu bedeutende Menge desselben auflösen würde. Das basisch-schwefelsaure Ceroxyd wird durch Digestion mit Aetzkali in Ceroxyduloxydhydrat umgewandelt, das in concentrirten Säuren löslich ist.

Czudnowicz konnte bei Anwendung der ersteren Methode nur sehr wenig basisches Cersalz erhalten, das meiste Cer blieb in Lösung, weshalb er die aus der Lösung des Doppelsalzes von salpetersaurem Ceroxyd und Didymoxyd mit salpetersaurer Lanthanerde und Magnesia erhaltenen rothen Krystalle in nicht zu grosser Menge vorsichtig (bei 250⁰ bis 300⁰ C.) erhitzt. Das Salz schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, später tritt Zersetzung ein. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis sich am Boden der Schale anfängt braunes Oxyd abzusetzen. Die darauf erkaltete Masse wird mit viel kochendem Wasser und alsdann mit schwach salpetersäurehaltigem behandelt. Es scheidet sich hierbei eine reichliche Menge basisch-salpetersaures Ceroxyduloxyd aus, welches durch Decantation gereinigt wird. Die erhaltenen Laugen werden abermals zur Krystallisation verdampft, und die Krystalle wieder der beschriebenen Behandlung unterworfen, wobei noch basisches Cersalz gewonnen wird.

Czudnowicz, der die Oxydation des Ceroxyduls zu Ceroxyd bei Gegenwart von Magnesia negirt, und die gänzliche Entfernung des Ceroxyds zur Gewinnung reinen Lanthanoxyds schwierig fand, hat die Anwendung der Magnesia später ganz umgangen, und zur Ausscheidung des Cers die ältere Methode von Hermann, welche auf der Bildung des basisch-schwefelsauren Salzes beruht, benutzt.

Das Ceroxyd ist nach Mosander ein gelbes, nach Hermann ein schmutzigweiss-isabellfarbenes Pulver. Geglüht wird es von Säuren kaum angegriffen, nur concentrirte Schwefelsäure bildet damit in der Wärme eine gelbe Lösung. In der äusseren Flamme mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, wird das Oxyd zu einer tiefrothen Perle aufgelöst, deren Farbe beim Erkalten abnimmt oder ganz verschwindet. In der innern Flamme wird das Glas farblos. Werden klare Perlen von Ceroxyd mit Borax und Phosphorsalz zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig.

Das Ceroxydhydrat ist hellgelb im feuchten Zustande, wird beim Trocknen dunkelgelb und bildet Klumpen mit glasigem Bruch. Es löst sich leicht in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, aber selbst nach längerem Sieden behält die Lösung eine gelbe Farbe. Kaum eine Spur von Ceroxydhydrat löst sich in schwächeren verdünnten Säuren, es nimmt aber eine dunklere gelbe Farbe an und verbindet sich mit einem Theil der angewandten Säure. Kohlensaure Alkalien, namentlich kohlensaures Ammoniak, lösen das Ceroxydhydrat in grosser Menge mit gelber Farbe auf. In bis zum Sieden erhitzten Lösungen wird das Ceroxyd sogleich durch Oxalsäure zu Oxydul reducirt unter

Kohlensäureentwickelung. Auch schweflige Säure reducirt die Ceroxydlösungen. *Hl.*

Ceriumoxyde, Ceritoxyde, Ceroxyde, Ochroiterde. Mit diesen Namen bezeichnet man das nach einer der beim Ceroxyd angegebenen Methoden erhaltene Gemenge der Oxyde des Ceriums, Lanthans und Didyms.

Ceriumoxydsalze, Ceroxydsalze. Sie sind orangegelb und haben, wie die Oxydulsalze, einen säuerlich süssen Geschmack. Das Ceroxyd bildet mit den meisten Basen von der Formel RO eine Reihe intensiv roth gefärbter salpetersaurer Doppelsalze (Bunsen). Mit schwefelsaurem Kali geben sie einen citrongelben Niederschlag, der ein schwer lösliches Doppelsalz ist. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie unter Chlorentwickelung in Oxydulsalze verwandelt. *Hl.*

Ceriumoxydul, Ceroxydul: CeO. Man erhält das Ceroxydul durch Erhitzen von kohlensaurem oder oxalsaurem Ceroxydul in einem Strom von luftfreiem Wasserstoffgas. Es bildet ein graublaues Pulver, das an der Luft sogleich unter starker Erhitzung zu gelblich weissem Oxydoxydul wird. Das Ceriumoxydulhydrat, erhalten durch Fällung eines Ceroxydulsalzes mit Kali, ist weiss, voluminös und wird an der Luft zu einem gelben Gemenge von kohlensaurem Ceroxydul und Ceroxydoxydulhydrat (Rammelsberg). *Hl.*

Ceriumoxyduloxyd, Ceroxyduloxyd: $CeO . Ce_2O_3$. Es bildet sich, nach Berzelius, beim Glühen von Ceroxyd in Wasserstoff, sowie beim heftigen Glühen von oxalsaurem oder kohlensaurem Ceroxydul in verschlossenen Gefässen. Rammelsberg erhielt es ausserdem noch durch Glühen des salpetersauren und schwefelsauren Salzes.

Berzelius beschrieb es als ein gelbes Pulver, welches an der Luft leicht zu Oxyd verbrennt und sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung löst. Verdünnte Säuren ziehen, nach Beringer, das Oxydul aus unter Rücklassung des Oxydes.

Bunsen fand das aus reinem oxalsauren Ceroxydul durch Glühen an der Luft erhaltene Ceroxyduloxyd weiss, mit einem nur bei Tageslicht erkennbaren Stich ins rein Citronengelbe. Erhitzt färbt sich das Oxyd tief orangeroth und nimmt bei dem Erkalten wieder unverändert seine ursprüngliche Farbe an. Concentrirte kochende Schwefelsäure löst es zu einem orangerothen Salz, das beim Erkalten hellgelb wird und sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure und Salpetersäure wirken selbst kochend nur wenig darauf ein. Beim Glühen in Wasserstoff geht die gelblich weisse Farbe in bleibend olivengrüne über, ohne dass eine Gewichtsabnahme bemerkbar wird. Es löst sich in der Kälte und leichter noch beim Erwärmen in einem Gemenge von Jodkalium und Salzsäure unter Erhitzung und Ausscheidung von Jod. Mit Magnesia geglüht wird es nur unvollständig in Oxyd übergeführt, was nur bei Gegenwart von Lanthanoxyd neben Magnesia möglich ist (Bunsen).

Nach Rammelsberg wird das Ceroxydoxydul durch Wasserstoff zu Oxydul reducirt, es kann indessen nicht höher oxydirt werden.

Nach Kjerulf ist der Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Ceroxydulhydrat entsteht, $CeO . Ce_2 O_3$, nach Rammelsberg

bildet sich hierbei Ceroxyduloxydhydrat von der Zusammensetzung $Ce_3 O_4 + 4 HO$. *Hl.*

Ceriumoxydulsalze, Ceroxydulsalze. Sie sind in reinem Zustande farblos, ohne einen Stich ins Rothe oder Violette, welcher einem Gehalt an Didym zuzuschreiben ist (Mosander). Die löslichen schmecken süss, hintennach zusammenziehend. Die neutralen Ceroxydulsalze röthen das Lackmuspapier. Kalihydrat und Schwefelammonium fällen aus ihren Lösungen das leicht veränderliche Hydrat. Sie werden von kohlensauren, phosphorsauren, oxalsauren, chromsauren u. s. w. Alkalien, wie auch von Ferrocyankalium gefällt. Schwefelwasserstoff verändert ihre Lösungen nicht. Charakteristisch ist die Eigenschaft derselben mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz zu bilden, das in Wasser nur schwer löslich, in schwefelsaurer Kalilösung ganz unlöslich ist. Die Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls trübt sich beim Kochen und setzt ein Salz ab, welches sich nur sehr langsam in kaltem Wasser löst. *(Br.) Hl.*

Ceriumseleniet, Cerseleniet, Selencerium: $Ce Se$ (Lanthanhaltig, Mosander). Entsteht, nach Berzelius, durch Erhitzen von selenigsaurem Ceroxydul in Wasserstoffgas. Es bildet ein braunrothes Pulver, welches beständig einen widrigen Geruch nach Selenwasserstoff ausstösst. Wird durch Erhitzen zersetzt. *Hl.*

Ceriumsulfuret, Cersulfuret, Schwefelcerium: CeS. Cerium, in Schwefelgas erhitzt, entzündet sich. Man erhält das Schwefelcerium entweder durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelkohlenstoffdämpfen, oder durch Schmelzen desselben mit Fünffach-Schwefelnatrium (1 Thl. auf 3 Thle.), und Auslaugen der Masse. Im ersten Falle stellt das lanthanhaltige ein mennigrothes zartes Pulver, das lanthanfreie ein hell rothbraunes Pulver dar, das sich in verdünnten Säuren leicht und unter Schwefelwasserstoffentwickelung auflöst. Das durch Hepar gebildete ist lebhaft gelb und besteht aus sehr kleinen glänzenden dem Musivgold ähnlichen Krystallschüppchen, die sich unter dem Mikroskop durchscheinend zeigen, übrigens ebenfalls nur CeS sind. — Das Schwefelcerium verändert sich nicht in feuchter Luft und Wasser. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas oder einem anderen, nicht zersetzend wirkenden Gase geht seine Farbe gleichwie die des Quecksilberoxyds momentan in Schwarz über. An der Luft erhitzt entzündet es sich noch vor dem Glühen, brennt mit blauer Flamme, entwickelt schweflige Säure und hinterlässt ein ziegelrothes basisch schwefelsaures Salz.

Ein Ceriumoxysulfuret wird erhalten durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelwasserstoffgas. Grünliches, in Säuren unter Abscheidung von Schwefel sich auflösendes Pulver (Mosander). *(Br.) Hl.*

Ceroleïn (Lewy). Kerelaïn (Berzelius). Eine weiche Fettsubstanz, die in dem in Alkohol löslichen Theile des Bienenwachses enthalten ist, und nach Bucholz und Brandes etwa $2^1/_2$ Proc., nach Lewy etwa 4 bis 5 Proc. des Wachses beträgt. Um sie darzustellen, soll das Wachs mit Alkohol gekocht werden; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das sogenannte Cerin ab, während das Ceroleïn gelöst und erst beim Abdampfen zurückbleibt. Es ist weich, schmilzt bei 28° C., ist

schon in kaltem Alkohol und Aether sehr löslich; die Lösung röthet Lackmus. Ob diese Substanz eine einfache oder ob sie nicht ein Gemenge ist, darüber fehlen noch genauere Untersuchungen. *Fe.*

Cerolith, Kerolith, ein wasserhaltiges Silicat der Magnesia, welches auch noch Thonerde enthalten soll, und sehr abweichend zusammengesetzt gefunden wurde, ist bis jetzt nur amorph, derb, in Trümmern, als Platten, Ueberzug und nierenförmig gefunden worden, hat flachmuschligen zum Theil splittrigen Bruch, ist weiss, grau, gelb, grün, wenig glänzend mit Wachsglanz oder matt, an den Kanten durchscheinend, etwas spröde und leicht zersprengbar. Härte = 2,0 bis 3,0; specif. Gewicht = 2,3 bis 2,4; es fühlt sich fein und fettig an und hängt nicht an der Zunge. Im Kolben giebt es Wasser und wird schwarz; vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar. Der Kerolith von Kosemitz unweit Frankenstein in Schlesien, welcher daselbst im Serpentin vorkommt und von Maak[1]) untersucht wurde, enthält 37,95 Kieselsäure, 12,18 Thonerde, 18,02 Magnesia, 31,0 Wasser, wogegen der Kerolith von Zöblitz in Sachsen von Melling[2]) und ein Kerolith von unbekanntem Fundorte von Delesse[3]) andere Mengen ergeben haben, so dass es zweifelhaft bleibt, ob diese mit dem von Frankenstein zusammengehören. *K.*

Ceropinsäure, eine in den Fichtennadeln enthaltene Säure, von Kawalier untersucht. Ihre Formel ist, nach ihm, im trockenen Zustande $C_{36}H_{34}O_5$.

Kawalier stellt diese Säure aus den Fichtennadeln dar; eine aus der Fichtenrinde erhaltene Substanz, für welche er die Zusammensetzung $C_{36}H_{32}O_5$ fand, hält er für unreine Ceropinsäure.

Zur Darstellung der Ceropinsäure werden die Fichtennadeln mit Weingeist ausgezogen, das Extract abgedampft, und der Rückstand mit Wasser vermischt, wo sich eine in Alkohol und Aether lösliche Harzmasse abscheidet. Diese wird in Weingeist gelöst und mit in Alkohol gelöstem Bleizucker gefällt, worauf der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Weingeist, in Weingeist vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird dann mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und sogleich filtrirt, worauf sich beim Erkalten die Ceropinsäure in gelblich weissen Flocken abscheidet, die durch Behandeln mit Weingeist und Thierkohle rein erhalten werden.

Die reine Ceropinsäure besteht aus mikroskopischen Krystallen, ist weiss, zerreiblich, ist bei 100° C. vollkommen flüssig und erstarrt zu einer dem Bienenwachs vollkommen ähnlichen Masse. *Fe.*

Cerosin, Zuckerrohrwachs, *Cerosie.* Eine wachsartige Substanz. Formel nach Dumas $C_{48}H_{50}O_2$; nach Lewy $C_{48}H_{48}O_2$ oder vielleicht $C_{96}H_{96}O_4$. Das Cerosin ist von Avequin[4]), von Dumas[5]), zuletzt von Lewy[6]) untersucht. Nach der Formel von Dumas lässt sich das Cerosin als ein Alkohol, Cerosinyloxydhydrat, $HO . C_{48}H_{49}O$

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. LV, S. 242. — [2]) Rammelsb. Handwörterb. Suppl. Bd. I, S. 71. — [3]) Dessen Thèse sur l'emploie de l'analyse, p. 20. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 218. — [5]) ibid. T. XXXV, p. 222. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 451.

ansehen; nach Lewy's Analyse ist es vielleicht ein Aldehyd, $C_{48}H_{48}O_2 = C_{48}H_{47}O . H$ oder eine Art Aether, cerosinsaures Cerosinyloxyd $C_{48}H_{49}O . C_{48}H_{47}O_3 = C_{96}H_{96}O_4$.

Das Cerosin findet sich auf der Oberfläche der Rinde von Zuckerrohr, besonders bei der violetten Varietät (1 Hektare mit diesem Rohr soll 100 Kilogrm. Cerosin liefern können), und wird durch Abschaben gewonnen, oder scheidet sich beim Sieden des ausgepressten Saftes mit dem Schaum auf der Oberfläche aus. Es findet sich auch im Andaquieswachs selbst in grösserer Menge, und kann durch Alkohol daraus abgeschieden werden (s. Bd. I, S. 993).

Das unreine Cerosin ist eine graugrüne wachsartige Masse, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Das reine Cerosin bildet feine perlmutterglänzende leichte Blättchen, die zwischen den Fingern nicht weich werden und sich leicht zu Pulver zerreiben lassen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, in heissem Alkohol löst es sich vollständig, die Lösung erstarrt beim Erkalten ähnlich wie Opodeldoc. Es ist selbst in heissem Aether nur schwer löslich, schmilzt bei 82° C., bildet erstarrt eine harte Masse; wird eine grössere Menge geschmolzen und, nachdem es zum Theil erstarrt ist, die erhärtete Masse durchgestossen und der flüssige Theil ausgegossen, so findet man hernach die erhärtete Masse voll Krystallnadeln.

Mit concentrirter Schwefelsäure soll das Cerosin eine gepaarte Säure bilden, deren Barytsalz leicht löslich ist. Es soll schon beim Sieden mit concentrirter Kalilauge verseift werden; beim Erhitzen mit Kali-Kalk geht das Cerosin unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Cerosinsäure [1]) oder Cerosylsäure über, nach Lewy ist diese Säure $C_{48}H_{48}O_3$, wahrscheinlich ist die Formel $C_{48}H_{48}O_4$.

Zur Darstellung der Säure wird das Cerosin mit dem Kali-Kalk sorgfältig gemischt, und so lange auf 250° C. erhitzt, als sich noch Gas entwickelt; man zersetzt die weisse Salzmasse dann durch wässerige Salzsäure, verseift das abgeschiedene Fett mit Barytwasser, und kocht die Barytseife mit Weingeist wiederholt aus um alles unzersetzte Cerosin zu entfernen. Die reine Barytseife wird dann zersetzt, die abgeschiedene Fettsäure aus frisch rectificirtem Steinöl krystallisirt, und zuletzt auf 140° C. erhitzt, um alles Oel zu verjagen. Die reine Cerosinsäure ist meist krystallinisch, schmilzt bei 93° C. und löst sich selbst in siedendem Alkohol und Aether kaum. *Fe.*

Cerosinsäure, Cerosylsäure s. unter Cerosin.

Cerosinyl, Cerosinyloxyd, nennt Löwig das unbekannte Radical $C_{48}H_{49}$ und dessen Oxyd $C_{48}H_{49}O$, welches mit Cerosinsäure verbunden im Cerosin enthalten ist, oder dessen Oxydhydrat das Cerosin ist (s. Cerosin).

Cerotal wäre der für sich noch nicht bekannte Aldehyd des Cerotylalkohols (Cerylalkohol, s. S. 914).

Ceroten [2]). Ein dem ölbildenden Gas homologer Kohlenwasserstoff, von Brodie zuerst dargestellt als Product der trockenen Destilla-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 456. — [2]) Literatur s. bei Cerylalkohol.

tion von chinesischem Wachs. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{54}H_{54}$. Das Ceroten bildet sich bei der Destillation des Cerotins.

Bei der Destillation des chinesichen Wachses erhält man ein Destillat, bestehend aus Cerotinsäure, die besonders zuerst übergeht, und Ceroten; das Destillat wird mit Kali verseift, die Seife von dem unverseiften Theile getrennt und dieser durch wiederholtes Auskochen und Auswaschen mit Wasser gereinigt. Durch Pressen zwischen Papier befreit man dasselbe von anhängenden Oelen, worauf es zuerst aus einem Gemenge von Steinkohlentheernaphta und Aether, zuletzt aus reinem Aether krystallisirt wird. Das gereinigte Ceroten ist krystallinisch, dem Paraffin ähnlich, es schmilzt bei 58° C., nach Duffy bei 57,8° C., und erstarrt bei 57° C.

Lässt man Chlorgas, besonders feuchtes, auf das mittelst eines Wasserbades flüssig erhaltene Ceroten einwirken, so bildet sich Salzsäure, nach Wochen langer Einwirkung verliert es seine wachsartige Beschaffenheit und wird in dem Maasse härter, als es mehr Chlor aufnimmt, es verwandelt sich nach und nach in ein durchsichtiges gelbes Harz, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt ist; das zuerst gebildete Chlorceroten war $C_{54}H_{35}Cl_{19}$, später $C_{54}H_{33}Cl_{21}$ und zuletzt $C_{54}H_{32}Cl_{22}$. Ob der Wasserstoff noch weiter durch Chlor ersetzt werden kann, ist nicht untersucht.

Bei der trockenen Destillation wird das Ceroten leicht zersetzt und, wie es scheint, in isomere Oele verwandelt. Wenn Ceroten in einer rechtwinklig gebogenen an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre von einem Schenkel in den andern destillirt wird, so ist nach zwei Destillationen das Destillat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Bei wiederholten Destillationen enthält das Rohr keine feste Substanz, sondern nur ein Gemenge von Oelen, welche bei 75° C. anfangen zu sieden, deren Siedepunkt aber über 260° C, steigt. *Fe.*

Cerotin, syn. **Cerylalkohol** (s. S. 914).

Cerotin, d. i. cerotinsaures Lipyloxyd, ist noch nicht bekannt.

Cerotinalkohol, syn. **Cerylalkohol**.

Cerotinon s. **Cerotinsaures Bleioxyd** unter **Cerotinsaure Salze** (s. S. 912).

Cerotinsäure[1]), Cerotylsäure. Eine von Brodie in verschiedenen Wachsarten entdeckte fette Säure; ihre Zusammensetzung ist $C_{54}H_{54}O_4 = HO . C_{54}H_{53}O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{54}H_{53}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, sie schliesst sich hiernach also ganz der Reihe der gewöhnlichen fetten Säuren an, deren Hydrate $C_nH_nO_4$ sind. Der Umstand, dass die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff nicht durch 4 theilbar ist, veranlasst Heintz zu der Annahme, dass die Cerotinsäure nicht eine einfache Säure, sondern ein Gemenge verschiedener sei, für welche Annahme er den verhältnissmässig niedern Schmelzpunkt der Säure anführt; bis jetzt ist die Cerotinsäure aber noch in andere Säuren $C_nH_nO_4$ getrennt.

---

[1]) Literatur s. b. Cerylalkohol.

Die unreine Cerotinsäure ist die Hauptmasse desjenigen Theils des Wachses, welcher in Alkohol löslich ist und, nach John, bisher Cerin (s. S. 894) genannt wurde. Sie findet sich in dem gewöhnlichen Bienenwachs [1], namentlich auch im chinesischen Wachs; sie wird aus jenem durch Ausziehen mit Alkohol, aus diesem durch Schmelzen mit Kalihydrat oder durch trockene Destillation erhalten.

Zur Darstellung der Cerotinsäure aus gewöhnlichem Wachs wird dieses drei bis vier Mal mit starkem Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten des Filtrats sich sammelnde Niederschlag wiederholt aus Alkohol krystallisirt, wobei der Schmelzpunkt der Masse bald auf 70⁰ C. steigt. Es ist nun möglich, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aether eine Substanz zu erhalten, die bei 78⁰C. schmilzt, aber auch diese ist noch nicht reine Cerotinsäure; man verfährt daher zweckmässiger in der Weise, sobald der Schmelzpunkt der unreinen Säure auf 70⁰ C. gestiegen ist, diese in siedendem starken Alkohol zu lösen und mit einer heissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Weingeist zu fällen. Es bildet sich sogleich ein voluminöser auch in siedendem Alkohol unlöslicher Niederschlag, der durch den Wasserbadtrichter abfiltrirt, dann wiederholt mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgekocht wird, so lange diese Flüssigkeiten noch etwas daraus lösen. Das trockene Bleisalz wird dann mit starker Essigsäure zersetzt; die sich abscheidende fette Säure ist nach dem Waschen und Auskochen mit Wasser fast reine Cerotinsäure. Zur vollständigern Reinigung wird sie mit Kali verseift, die Seife zuerst mit kohlensaurem Natron versetzt, dann mit Chlorbarium gefällt, das Gemenge von Barytseife und kohlensaurem Baryt getrocknet, mit Aether abgewaschen, darauf mit Säure zersetzt und aus Alkohol krystallisirt.

Die Cerotinsäure lässt sich auch durch Verseifung des chinesischen Wachses erhalten, wenn die durch Schmelzen mit Kalihydrat daraus erhaltene Kaliseife nach Versetzen mit kohlensaurem Natron mit Chlorbarium gefällt und die getrocknete Seife mittelst eines Gemenges von Steinkohlennaphta und Alkohol oder Aether ausgezogen und dann zersetzt wird.

Maskelyne zersetzt ein Gemenge von Kali-Kalk mit chinesischem Wachs durch Erhitzen in einer Verbrennungsröhre; aus dem Rückstande, welcher cerotinsaures Salz ist, wird die Cerotinsäure abgeschieden.

Bei der trockenen Destillation von chinesischem Wachs ist im Destillat Cerotinsäure mit Ceroten enthalten; das Gemenge wird verseift, die, wie wiederholt angegeben, dargestellte Barytseife mit Aether oder Naphta gereinigt, dann die Seife mittelst Säure zersetzt; die sich abscheidende fette Säure kocht man, besonders wenn Steinkohlennaphta angewendet wurde, mit Wasser aus und lässt dann aus Alkohol oder Aether krystallisiren.

Die Cerotinsäure bildet eine wachsartige Masse, sie ist unlöslich in Wasser, scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in feinen körnigen Krystallen ab, sie ist löslich in Aether, schmilzt bei etwa 80⁰ C., nach Maskelyne bei 81⁰ bis 82⁰ C., nach anderen Angaben bei 78⁰ C.

---

[1]) In einem Wachs von Ceylon und in einem andern von wilden Bienen von Wiltshire in England konnte keine Cerotinsäure aufgefundrn werden, im gewöhnlichen Bienenwachs wurden 22 Proc. Cerotinsäure gefunden, doch ist ihre Menge sehr wechselnd (Brodie).

Die Menge der in einem Wachs enthaltenen Cerotinsäure lässt sich am leichtesten aus der Menge des gebildeten Bleisalzes bestimmen, wenn 1 Gramm Wachs in Naphtaäther gelöst, filtrirt und heiss mit einer weingeistigen siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgekocht und getrocknet wird; 100 Theile dieses Niederschlags entsprechen 79,9 oder nahe 80 Proc. Cerotinsäurehydrat.

Die Cerotinsäure lässt sich, wenn sie rein ist, fast unverändert überdestilliren. Wird dagegen unreine Cerotinsäure, das gewöhnliche Cerin, welches bei 70° C. schmilzt, destillirt, so bildet sich fast nur ein öliges Destillat, und erst zuletzt geht wenig feste Substanz über. Aus dem öligen Destillat scheidet sich etwa $^1/_{20}$ schweres Oel ab. Das überstehende leichtere Oel giebt an Kali wenig Säure ab, in Alhohol löst es sich fast ganz auf, mit Zurücklassung von sehr wenig paraffinähnlicher Substanz. Das ölige Destillat ist ein Gemenge mehrerer Oele mit verschiedenen Siedepunkten; ein Theil siedet unter 230° C., ein anderer über 260° C., der grössere Theil geht aber zwischen 230° und 250° C. über; dieses Destillat enthält etwa $1^1/_2$ Proc. Sauerstoff, wogegen das unter 230° C. destillirende Oel mehr, das über 250° C. destillirende weniger Sauerstoff enthält, so dass das Destillat wohl ein Gemenge verschieden flüchtiger Kohlenwasserstoffe mit sauerstoffhaltigen Körpern ist. Die Thatsache, dass unreine Cerotinsäure bei der Destillation sich zersetzt, während reine Säure fast ohne alle Zersetzung flüchtig ist, erklärt den für sich auffallenden Umstand, dass in den Destillationsproducten von Wachs sich keine Cerotinsäure mehr findet.

Wird Chlorgas über im Wasserbad geschmolzene Cerotinsäure geleitet, so entweicht Salzsäure; nach mehrtägiger Einwirkung hat sich eine durchsichtige blassgelbe zähe fadenziehende Masse gebildet, Chlorcerotinsäure, deren Zusammensetzung $HO . C_{54} (H_{41} Cl_{12}) O_3$ ist.

Chlorcerotinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{54} (H_{41} Cl_{12}) O_3$. Dieser Aether bildet sich beim Sättigen einer Lösung der Chlorcerotinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas; er scheidet sich hierbei aus der Lösung mit den gleichen Eigenschaften ab, wie die Chlorcerotinsäure sie zeigt; er ist unkrystallisirbar.

Chlorcerotinsaures Natron ist in Wasser fast unlöslich und wird schon bei 100° C. zersetzt.

Der Cerotinsäure ähnlich, verhält sich nach Brückner eine von ihm aus Braunkohle erhaltene, von ihm Geocerinsäure genannte Säure, deren Hydrat $C_{56} H_{56} O_4$, und deren Schmelzpunkt auch 82° ist (s. unter Braunkohle, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 349). *Fe.*

Cerotinsaure Salze. Die Cerotinsäure ist eine schwache Säure, sie verhält sich den anderen Fettsäuren ähnlich; mit den Alkalien bildet sie lösliche Salze, mit den übrigen Basen unlösliche.

Cerotinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{54} H_{53} O_3$. Das cerotinsaure Aethyloxyd bildet sich beim Einleiten von salzsaurem Gas in eine Lösung der Cerotinsäure in absolutem Alkohol. Es ist eine wachsartige Masse, die bei 60° C. schmilzt.

Cerotinsaures Bleioxyd, $PbO . C_{54} H_{53} O_3$, fällt als ein voluminöser Niederschlag beim Versetzen einer kochenden Lösung von Cerotinsäure mit essigsaurem Bleioxyd. Bei vorsichtiger Destillation soll sich das Aceton der Cerotinsäure, das Cerotinon, bilden, welches nach

Brückner dem von ihm Geocerinon genannten Körper sehr ähnlich ist (s. unter Braunkohlen, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 348).

Cerotinsaures Ceryloxyd, $C_{54}H_{55}O \,.\, C_{54}H_{53}O_3$, ist der Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, welches von einem Insect, dem *Coccus ceriferus*, stammt. Um das rohe Wachs zu reinigen, wird es aus Benzol und absolutem Alkohol krystallisirt, mit Aether gewaschen, mit Wasser ausgekocht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das reine Wachs ist brüchig, faserig krystallinisch, kaum löslich in Alkohol und in Aether, leichter in Steinkohlentheernaphta; es schmilzt bei 82° C.

Cerotinsaures Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{54}H_{53}O_3$. Die siedende alkoholische Lösung der Cerotinsäure wird mit Ammoniak versetzt und mit einer heissen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist gefällt. Das Salz wäscht man mit Wasser und trocknet es im Vacuum. *Fe.*

Cerotyl, Cerotoxyl, das in der Cerotinsäure enthaltene Radical $C_{54}H_{53}O_2$, dem Acetoxyl homolog.

Ceroxylin[1]), Palmwachsharz. Harz aus dem Palmwachs (s. d. Art.) von Bonastre dargestellt. Formel: $C_{40}H_{32}O_2$, das ist die gleiche Zusammensetzung wie das Elemiharz. Dieses Harz wird aus dem *Cera di palma* nach der unter Palmwachs beschriebenen Methode (Bd. VI, S. 38) dargestellt. Das Ceroxylin bildet sehr feine weisse Krystallnadeln, es ist leicht in Alkohol, Aether, in fetten und ätherischen Oelen löslich, schmilzt über 100° C., wobei es sich bernsteingelb färbt; beim Erstarren zerspringt es nach allen Richtungen. *Fe.*

Cerussa, syn. Bleiweiss (s. S. 82).

Cerussa antimonii nannte Basilius Valentinus das *Antimon. diaph. ablutum* (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 75), weil es dem Bleiweiss ähnlich ist.

Cerussa citrina, syn. für Massikot oder Bleigelb (s. S. 63).

Cerussit, Weissbleierz, Bleispath, kohlensaures Blei, Kohlenbleispath, Bleicarbonat, kohlensaures Bleioxyd, Carbonbleispath, Bleiweiss, Bleischwärze, Schwarzbleierz, Bleiglimmer, Bleierde, *Cerussa nativa*, *Céruse*, *Plomb carbonaté*, *Carbonate of Lead*, *White Lead*, *Carbonate de plomb*, diprismatischer Bleibaryt. Formel: $PbO \,.\, CO_2$. Ist isomorph mit dem analog zusammengesetzten Aragonit, zeigt öfter sehr flächenreiche Combinationen. Die orthorhombische Pyramide, welche als Grundgestalt P aufgestellt wird, hat die Endkantenwinkel 130°0′ und 92°19, und die Seitenkantenwinkel = 108°28′, dieselbe bildet bisweilen mit dem Längsdoma $2\,P\breve{\infty}$, dessen Endkanten = 69°20′ und dessen Seitenkanten = 110°40′ sind, scheinbar hexagonale Pyramiden; dazu kommen oft die Längsflächen, das Prisma ∞P = 117°13′, welches auch vorherrscht, wie überhaupt die Krystalle bald mehr pyramidal, bald domatisch, prismatisch bis spiessig und nadelförmig, auch tafelartig ausgebildet erscheinen. Häufig kommen Zwillinge nach ∞P, wie bei dem Aragonit, mit mehrfacher Wiederholung vor, die

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 17.

bei tafelartiger und domatischer Ausbildung nach dem Längsdoma oft Kreuzzwillinge darstellen. Ausser in Krystallen und mannigfachen Gruppirungen derselben kommt der Cerussit in stengligen, schaligen oder körnigen Aggregaten vor, auch dicht und erdig. Er ist ziemlich deutlich spaltbar parallel dem Prisma ∞P und dem Doma $2 P \breve{\infty}$, der Bruch ist muschlig bis uneben. Farblos, weissgrau bis schwarz, braun gelb, selten roth oder grün, demantartig glänzend, zum Theil in Wachsglanz geneigt, durchsichtig bis durchscheinend an den Kanten, der erdige undurchsichtig; Strich weiss; Härte = 3,0 bis 3,5; specif. Gewicht = 6,4 bis 6,6. Der Cerussit zerknistert vor dem Löthrohre und wird gelb, lässt sich auf Kohle zu Blei reduciren und giebt einen Beschlag von Bleioxyd. In Salpetersäure ist er mit Brausen löslich, auch löst er sich in Kalilauge. Das nicht seltene Mineral findet sich meist auf Gängen und Lagern und entsteht oft durch Zersetzung des Bleiglanzes. Wo er in grösserer Menge vorkommt, wird er zur Gewinnung des Bleies benutzt. Als unreine Varietäten des Cerussit sind die sogenannte Bleischwärze und die Bleierde zu betrachten, von denen die erstere mit Kohlenstoff, die letztere mit Thon gemengt ist, wodurch bei beiden das specifische Gewicht niedriger ist und die Beimengung bei der Auflösung in Salpetersäure erkannt wird. Eine besondere Varietät bildet der sogenannte Zinkbleispath von Monte Poni bei Iglesias in Sardinien, der etwas kohlensaures Zinkoxyd enthält und deshalb etwas leichter ist.

K.

Cervantit nannte J. D. Dana[1]) einen sogenannten Antimonocker von Cervantes in Gallicien in Spanien, welcher nach Dufrénoy's[2]) Analyse wasserfreies antimonsaures Antimonoxyd ist. Ein nach Bechi's[3]) Analyse gleich zusammengesetztes Mineral findet sich bei Pereta in Toskana und bildet kleine nadelförmige Krystalle. *K.*

Ceryl. Das Radical $C_{54}H_{55}$ des Cerotinalkohols, dem Aethyl homolog.

Cerylalkohol[4]), Ceryloxydhydrat, Cerotinalkohol, Cerotin. Ein neutraler dem Alkohol homologer Körper, welcher von Brodie (1848) entdeckt und im chinesichen Wachs aufgefunden wurde. Seine Zusammensetzung ist $C_{54}H_{56}O_2$, d. i. $C_{54}H_{55}O \,.\, HO$ oder $\left.\begin{matrix} C_{54}H_{55} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Das chinesische Wachs besteht wesentlich aus cerotinsaurem Ceryloxyd (Brodie); es wird nicht durch Kochen selbst mit concentrirter Kalilauge verseift, aber leicht beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat, am besten in einem eisernen Gefässe. Die erhaltene Kaliseife (cerotinsaures Kali) enthält das Cerotin beigemengt. Um das letztere zu trennen, wird die milchige Lösung der Kaliseife, in welcher der Cerylalkohol suspendirt ist, mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag, welcher neben Barytseife alles Cerotin enthält, getrocknet, gepulvert und dann mit kochendem Alkohol, dem ein wenig Steinkohlennaphta zu-

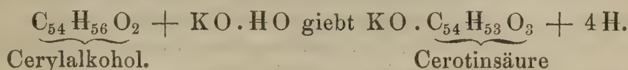
---

[1]) System of Mineralogy. 4te. Aufl. T. II, p. 141. — [2]) Traité de minéralogie T. II, p. 654. — [3]) Sillim. Amer. Journ T. XIV, p. 61. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 180; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 338; Bd. XLVI, S. 37; Pharm. Centralbl. 1848, S. 493; Philosoph. Magazin [3.] T. XXXIII, p. 217 u. 378.

gesetzt ist, ausgezogen, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus absolutem Alkohol und Aether krystallisirt. Das Cerotin ist ein wachsartiger bei 79°C. nach Duffy bei 81°C. schmelzbarer Körper, unlöslich in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Bei der trockenen Destillation von Cerotin bei sehr hoher Temperatur geht ein Theil desselben unzersetzt über neben zersetztem, letzteres enthält namentlich Kohlenwasserstoffe, darunter Ceroten. Es zeigen sich bei der Destillation zuweilen kleine Explosionen, von der Bildung von Wasser herrührend.

Durch Erhitzen mit Kali-Kalk wird es zersetzt und unter Entwickelung von Wasserstoff in Cerotinsäure verwandelt:



$$\underbrace{C_{54}H_{56}O_2}_{\text{Cerylalkohol.}} + KO.HO \text{ giebt } KO.\underbrace{C_{54}H_{53}O_3}_{\text{Cerotinsäure}} + 4H.$$

Bei vorsichtigem Erhitzen bilden sich keine weiteren Producte. Am besten wird das Gemenge von Kali-Kalk mit Cerotin in eine lange Verbrennungsröhre von Glas gebracht, und diese mittelst zweier Korke in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, so dass sie nicht mit den Wänden in Berührung ist, und die Porcellanröhre in einem Verbrennungsofen erhitzt.

Wenn concentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit Cerotin in Stücken zusammenkommt, so findet nur auf der Oberfläche eine Einwirkung, beim Erwärmen des Gemenges aber eine vollständige Zerlegung statt, wobei sich die Masse färbt. Wird feinkörniges Cerotin, wie es aus der Lösung in Aether krystallisirt, getrocknet mit hinlänglich Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, und die Masse zwei bis drei Stunden in der Kälte macerirt, dann mit Wasser abgewaschen und filtrirt, bis das Filtrat anfängt trübe zu werden, so ist der Rückstand schwefelsaures Ceryloxyd: $C_{54}H_{55}O.SO_3 + HO$. Die so erhaltene unreine Verbindung wird im Vacuum getrocknet, und darauf aus Aether krystallisirt. Das schwefelsaure Ceryloxyd ist in Wasser besonders bei Zusatz von wenig Alkohol löslich, nach Verdampfen der wässerigen Lösung bei niedriger Temperatur bleibt es als wachsartige Masse zurück.

Trockenes Chlorgas zersetzt das im Wasserbad geschmolzene Cerotin langsam unter Entwickelung von Salzsäure; nach mehreren Tagen hat sich Chlorcerotinaldehyd, Chlorcerotal, entsprechend dem Chloral des Weinalkohols, gebildet. Es ist eine durchsichtige blassgelbe gummiharzähnliche Substanz, die beim Reiben sehr elektrisch wird. Die Zusammensetzung stimmte am nächsten mit der Formel $C_{54}H_{41}Cl_{13}O_2$; die Einwirkung des Chlors ist wohl nicht bis zu Ende gelangt. Jedenfalls sind zwei Aequivalente Wasserstoff, ohne durch Chlor ersetzt zu sein, verdrängt; die Verbindung entspricht also nicht mehr dem Alkohol, sondern einem Aldehyd. *Fe.*

Cespitin. Eine organische Base, im Theer aus irländischem Torf aufgefunden. Formel: $C_{10}H_{13}N$, also isomer mit Amylamin, Diäthylmethylamin und Dimethylpropylamin. Diese Base ist (1860) von H. Church und Ed. Owen[1]) aus dem Theer erhalten, welcher sich bei der trockenen Destillation von irländischem Torf gebildet hatte. Der

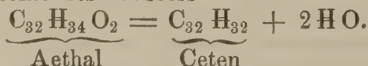
[1]) Phil. Magaz. [4.] T. XX, p. 110; Chem. Centralbl. 1860, S. 803.

Theer wird mit Salzsäure geschüttelt, die saure Lösung gekocht, um das Pyrrhol abzuscheiden, der Rückstand wird mit Kalk übersättigt und die Base der fractionirten Destillation unterworfen; der zwischen 95° und 97° C. übergegangene Theil wird mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchloridlösung versetzt, wo das Doppelsalz $C_{10}H_{13}N . HCl . PtCl_2$ niederfällt; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es in orangegelben Krystallen. Kocht man die Lösung dieses Salzes in Wasser eine halbe Stunde lang, so geht Salzsäure fort, die Lösung wird farblos und es scheidet sich Cespitin-Platinchlorid (Plato-cespityl-Ammonium de Verfasser), $C_{10}H_{13}N.PtCl$, in glänzend gelben Schuppen, ab. Dieses Verhalten unterscheidet das Cespitin von Amylamin.

Jodäthyl giebt mit Cespitin ein Aethylcespitin, dessen Platinsalz $C_{10}(H_{12} . C_4H_5)N . HCl . PtCl_2$, strohgelbe glimmerartige Blättchen bildet, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. *Fe.*

Cetaceum, syn. Wallrath.

Ceten, Cetenyl von Löwig, Aethalen. Ein Kohlenwasserstoff. Formel $C_{32}H_{32}$. Von Dumas und Péligot zuerst dargestellt. Er bildet sich analog dem Aethylen aus Cetyloxydhydrat durch Entziehung der Elemente des Wassers:



$$\underbrace{C_{32}H_{34}O_2}_{\text{Aethal}} = \underbrace{C_{32}H_{32}}_{\text{Ceten}} + 2HO.$$

Man erhält das Ceten durch Destilliren von Cetyloxydhydrat mit wasserfreier Phosphorsäure, welche Operation am besten wiederholt wird, um alles Aethal zu zersetzen.

Statt Aethal kann man auch Cetin mit Phosphorsäure destilliren, man verseift dann das Destillat mit Kalilauge, wobei das Ceten zurückbleibt.

Das Ceten ist eine farb- und geruchlose ölartige neutrale Flüssigkeit, sie macht auf Papier einen nicht verschwindenden Fettfleck, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 275°C., das specif. Gewicht des Dampfes = 8,0 gefunden (berechnet 7,7). Angezündet brennt es mit stark leuchtender Flamme.

Es bildet mit Chlor- und Bromwasserstoff Chlor- und Bromcetyl.

Es ist zu bemerken, dass das dem Ceten isomere Aetherol, $C_n H_n$, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 222), nahezu denselben Siedpunkt zeigt wie dieses. *Fe.*

Ceten chlorwasserstoffsaures; Cetenschwefelsäure. Die älteren Namen für Cetylchlorür und Cetyloxydschwefelsäure, weil man hier wie bei den Aethylverbindungen den Kohlenwasserstoff $C_n H_n$ als Radical annahm.

Cetenyl, syn. Ceten.

Cetin[1]), Wallrathfett, hat man den Hauptbestandtheil des Wallraths genannt, welchen man durch wiederholtes Umkrystallisiren von Wallrath aus absolutem Alkohol oder Aether erhält, indem man, nach Smith[2]), annahm, dass dieses eine neutrale Verbindung einer eigenthümlichen Fettsäure, der Cetinsäure, Cetylsäure oder Aethal-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 321.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 247.

säure mit Aethal oder Cetyloxyd sei; daher dieses Cetin als cetylsaures Cetyloxyd oder äthalsaures Aethal bezeichnet wird. Es schmilzt nach Smith bei 49° C. Heintz hat später gezeigt, dass durch Umkrystallisiren von Wallrath aus Aether ein bei 53,5° C. schmelzendes Fett erhalten werde, das beim Verseifen neben Spuren Glycerin hauptsächlich Cetyloxydhydrat giebt und an fetten Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Coccinsäure, so dass der Wallrath hauptsächlich die Verbindung von Cetyloxyd mit den genannten fetten Säuren enthält, und zwar vorwaltend wohl mit der Palmitinsäure (früher als Cetylsäure bezeichnet). Danach scheint festzustehen, dass der Wallrath auch nach dem Umkrystallisiren noch ein Gemenge von neutralen von Cetyl (Aethal) derivirenden Fetten ist. Wir verweisen daher hinsichtlich der Eigenschaften von Wallrathfett auf den Artikel Wallrath. *Fe.*

Cetinelaïn nennt Berzelius das flüssige Oel, welches im Wallrath enthalten ist; es wird dargestellt durch Auflösen des Wallraths in Alkohol; das feste Fett krystallisirt alsdann über 18° C. heraus, während das Oel gelöst bleibt und durch Verdampfen des Alkohols erhalten wird. Das Oel hat den schwachen aber deutlich zu erkennenden Geruch des Wallraths; bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, jedoch ohne Bildung von Brenzölsäure. Das Oel ist eben so schwierig zu verseifen wie Wallrath; dabei bildet sich ein dem Aethal ähnlicher Körper und eine Oelsäure, die Cetinelaïnsäure nach Berzelius, deren Baryt- und Bleisalz in Aether unlöslich ist; dadurch, sowie durch das Verhalten bei der trockenen Destillation, wobei sich keine Brenzölsäure bildet, unterscheidet sich die Cetinelaïnsäure wesentlich von der Oelsäure des Mandelöls. Berzelius hält es für möglich, dass auch der Wallfischthran nicht Margarinsäure und Oelsäure enthalte, wie Chevreul angiebt, sondern vielleicht Cetylsäure und Cetinelaïnsäure, was sich in Bezug auf die feste Säure bestätigt hat, da die Cetylsäure (s. d. Art.) nach der allgemeinen Annahme Palmitinsäure ist. *Fe.*

Cetinsäure von Berzelius s. Cetylsäure.

Cetinsäure[1]) von Heintz. Heintz[2]) erhielt bei dem fractionirten Fällen der von Aethal befreiten Fettsäure des Wallraths mit Barytsalz bei der zweiten Fällung eine Fettsäure $C_{30}H_{30}O_4$, bei 53,5° C. schmelzend, beim Erkalten concentrisch gruppirte perlmutterglänzende Blättchen bildend; er hielt diese Säure für identisch mit der Behenmargarinsäure von Walter (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 765). Er vermuthet später selbst, dass diese wegen geringer Menge nicht weiter untersuchte Säure nur ein Gemenge von Coccinsäure oder Myristinsäure mit einer höheren Säure, Palmitinsäure oder dergleichen sei.

Cetraria islandica s. Flechte, isländische.

Cetraria vulpina. Diese in Norwegen vorkommende Flechte enthält Vulpinsäure (s. d. Art.) neben einer geringen Menge einer anderen krystallisirbaren Säure und Gummi (Strecker).

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 505; 1853, S. 448.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 137.

Cetrarin, syn. **Cetrarsäure**.

Cetrarinblau s. unter **Cetrarsäure** S. 919.

Cetrarsäure. Unrein früher als Cetrarin bezeichnet. Der Bitterstoff des isländischen Mooses, *Lichen islandicus* oder *Cetraria islandica* L. Von Berzelius [1]) unrein erhalten, dann auch von Herberger [2]) untersucht, von Knop und Schnedermann [3]) zuerst in reinem Zustande dargestellt. Formel nach Knop und Schnedermann (nach dem alten Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet), $C_{34}H_{16}O_{15}$, nach Gerhardt $C_{36}H_{16}O_{16}$.

Nach Berzelius sollte die Flechte mit starkem Alkohol ausgekocht und die Lösung abdestillirt werden, wo beim Erkalten unreines Cetrarin in Körnern krystallisirt, die nach dem Abpressen zwischen Papier mit Aether und Alkohol abgewaschen, danach aber aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so nur wenig und unreine Cetrarsäure. Besser verfährt man so, das man das geschnittene Isländische Moos mit starkem Alkohol unter Zusatz von kohlensaurem Kali (15 Grm. des letzteren für 1000 Grm. Alkohol) 15 Minuten auskocht, die heisse Flüssigkeit sogleich abpresst, und ohne sie lange mit der Luft in Berührung zu lassen, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, man mischt zugleich die Flüssigkeit mit ihrem 4 bis 5fachen Volumen Wasser, worauf sich ein Niederschlag bildet, der abgewaschen und getrocknet wird. Dieser Niederschlag enthält Cetrarsäure gemengt mit Lichestearinsäure (s. d. Art. Bd. IV, S. 846), einer anderen noch nicht näher untersuchten Substanz, und einem chlorophyllähnlichen Bestandtheil der Flechte (Thallochlor), der die Masse grünlich färbt, um so stärker je länger gekocht war. Man kocht nun den unreinen Niederschlag mehrere Mal mit der 8- bis 10fachen Menge Branntwein von 40 bis 45 Proc. Alkoholgehalt aus, das heisse Filtrat scheidet beim Erkalten Lichestearinsäure in geschoben vierseitigen Tafeln und eine nicht näher untersuchte Substanz in amorphen Körnern ab, während eine geringe Menge Cetrarsäure in langen Krystallnadeln anschiesst. Der nicht in Branntwein lösliche Theil des ursprünglichen Niederschlags enthält nun hauptsächlich Cetrarsäure, gefärbt durch Flechtengrün; man behandelt diesen Rückstand zuerst bei gelinder Wärme wiederholt mit Aether, dem man etwas Rosmarinöl oder Camphor zusetzt, wodurch die Lösung des Farbstoffs befördert wird, während Cetrarsäure zurückbleibt. Es ist wesentlich, durch wiederholtes Abwaschen mit Aether allen Farbstoff zu entziehen, weil sonst die durch Veränderung des Flechtengrüns entstehenden braunen färbenden Substanzen der Cetrarsäure sehr fest anhängen. Da der Aether auch ein wenig von der Säure löst, so destillirt man von der Flüssigkeit einen Theil des Aethers ab, worauf sich unreine Cetrarsäure abscheidet.

Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag ist nun grauweiss, er wird mit möglichst wenig 80- bis 90procentigem Weingeist ausgekocht, die Lösung mit Thierkohle behandelt und heiss filtrirt; beim Erkalten des Filtrats krystallisirt Cetrarsäure mit einem fremden Körper gemengt; die Mutterlauge giebt beim Eindampfen braun gefärbte schwer zu reinigende Cetrarsäure. Wird die zuerst krystallisirte Säure

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. VII, S. 317; Annal. de chim. et de phys. T. XC, p. 277. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 137. — [3]) Ebendas. Bd. LV, S. 144.

nicht weiss, so wird sie nochmals mit Weingeist und Thierkohle behandelt und krystallisirt. Die farblose Cetrarsäure hält nun noch einen fremden Körper beigemengt; um diesen zu trennen, digerirt man bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, wobei nur Cetrarsäure sich löst, man filtrirt die Flüssigkeit sogleich in verdünnte Salzsäure, wodurch reine Cetrarsäure als ein dicker weisser flockiger Niederschlag abgeschieden wird, den man sogleich filtrirt und abwäscht. Um die zurückbleibende Cetrarsäure krystallisirt zu erhalten, löst man sie in wenig kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet sich ganz reine farblose Cetrarsäure ab, während die Lösung beim Abdampfen eine schwach gelblich gefärbte Säure giebt.

Die reine Cetrarsäure bildet ein Haufwerk blendend weisser glänzender Krystalle, die unter dem Mikroskop als lange Nadeln erscheinen, sie sind geruchlos und haben einen intensiven rein bitteren Geschmack; sie löst sich kaum in Wasser, das beim Kochen damit aber doch einen bitteren Geschmack annimmt; kochender Alkohol löst sie leicht, um so leichter je stärker er ist, Aether löst sie wenig; fette und ätherische Oele lösen sie nicht. Die Cetrarsäure lässt sich ohne Zersetzung weder schmelzen noch verflüchtigen. Die wässerige und weingeistige Lösung der Cetrarsäure zersetzt sich an der Luft allmälig, indem sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff bräunt und den bitteren Geschmack verliert; bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien so wie auch von kohlensauren Salzen, namentlich aber von Ammoniak, geht diese Zersetzung äusserst leicht vor sich; es entsteht neben Kohlensäure ein brauner den Huminsäuren ähnlicher Körper, die Lichulminsäure, $C_{30}H_{13}O_{13}$, die durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällt wird; sie zeigt alle Eigenschaften der Huminsäure, ist wenig löslich in Wasser, löst sich leicht in den wässerigen Alkalien, bildet mit den Erdalkalien und den schweren Metalloxyden schwarze unlösliche Verbindungen.

Chlor, Brom und Jod verändern die trockene Cetrarsäure nicht. Salpetersäure verwandelt sie in ein gelbes Harz und gleichzeitig entsteht Oxalsäure. Schwefelsäurehydrat färbt die Säure gelb, dann braun und zuletzt dunkelroth, Wasser entfärbt die Flüssigkeit unter Abscheidung eines Humuskörpers. Phosphorsäure wirkt in der Wärme ähnlich wie Schwefelsäure. Concentrirte Salzsäure löst ein wenig Cetrarsäure, der ungelöste Theil färbt sich dabei dunkelblau; diese blaue Substanz, Cetrarinblau genannt, ist nach dem Trocknen hellblau, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird aber beim Kochen damit schnell braun, es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit rother Farbe; von Salpetersäure wird es zuerst roth gefärbt, und löst sich dann mit gelber Farbe; diese Lösungen geben schnell mit Wasser versetzt wieder einen blauen Niederschlag. Alkalien verwandeln ihn rasch in Humus. Mit Zinnoxydul-oxydhydrat giebt er einen blauen Lack.

Die Cetrarsäure ist eine starke, wahrscheinlich zweibasiche Säure, $2\,HO . C_{36}H_{14}O_{14}$, sie bildet neutrale, besonders leicht aber saure Salze. Die Säure zersetzt die kohlensauren Alkalien und verbindet sich direct mit den freien Oxyden. Die cetrarsauren Alkalien sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmecken unerträglich bitter, in viel höherem Grade als die weniger lösliche freie Säure. Die neutralen Salze sind gelblich, an der Luft färben sie sich aber schnell braun,

verlieren ihren bitteren Geschmack und geben dann bei Zusatz von Säuren einen Niederschlag von Humussubstanz; die Lösungen lassen sich selbst im Vacuum nicht ohne Veränderung abdampfen. Werden die Lösungen der neutralen Salze mit halb so viel Salzsäure versetzt als zur Sättigung nöthig ist, so scheidet sich saures Salz als eine gelatinöse Masse ab, die sich schwer auswaschen, aber an der Luft ohne braun zu werden sich trocknen lässt.

Die cetrarsauren Alkalien fällen die Eisenoxydsalze dunkelroth, während die Flüssigkeit sich auch blutroth färbt; sie fällen ferner die Salze von Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Silber, Zink, Kadmium, Mangan und Quecksilberoxydul; Gold- und Platinlösung werden davon reducirt.

Cetrarsaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Auflösen von Cetrarsäure in Ammoniak, die anfangs hochgelbe Lösung wird aber schnell braun, so dass sich ein reines Salz so nicht darstellen lässt. Dies lässt sich aber erhalten, indem man Ammoniakgas über trockene Cetrarsäure leitet, wobei die Absorption unter starker Wärmeentwickelung erfolgt; am besten nimmt man einen Apparat, in welchem die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt ist, und aus welchem man nach beendigter Absorption das überschüssige Ammoniak wieder durch einen Strom von Wasserstoffgas austreibt. Das so erhaltene cetrarsaure Ammoniumoxyd, wahrscheinlich $2\,NH_4O\,.\,C_{36}H_{14}O_{14}$ (berechnet 8,6 Proc. Ammoniak, absorbirt wurden 10,2 Proc.), ist ein geruchloses gelbes Pulver, löst sich in Wasser und giebt eine neutrale Lösung; das trockene Salz verändert sich an der Luft langsam, das gelöste Salz sehr schnell, rascher als ein anderes cetrarsaures Salz.

Cetrarsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{36}H_{14}O_{14}$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit neutralem essigsauren Blei als ein gelber flockiger Niederschlag erhalten.

Cetrarsaures Silberoxyd ist ein gelber Niederschlag, der aber sehr rasch braun wird. *Fe.*

Cetyl, Ketyl von Berzelius (von κῆτος, der Wallfisch). Das noch nicht isolirte Radical $C_{32}H_{33}$, dessen Alkohol oder Oxydhydrat das durch Verseifen von Wallrath erhaltene Aethal oder Cetyloxydhydrat ist. Die Cetylverbindungen sind namentlich von Fridau dargestellt und untersucht. Sie unterscheiden sich von den homologen Verbindungen der Methyl- und Aethylreihe dadurch, dass viele derselben, welche in den letzten Reihen flüssig und flüchtig sind, hier im festen Zustande auftreten und schön krystallisiren; die Siedepunkte der Cetylverbindungen sind meistens nicht bestimmt; der Theorie nach müssen sie um fast 300° C. höher liegen, als die der Methylverbindungen.

Fe.

Cetylaldehyd. Cetylaldid, richtiger wohl als Palmitylaldehyd bezeichnet, weil er nicht mehr Cetyl, $C_{32}H_{33}$, enthält, sondern $C_{32}H_{31}$. Der Aldehyd des Cetylalkohols, von Fridau (1852) entdeckt [1]). Formel: $C_{32}H_{32}O_2 = HO\,.\,C_{32}H_{31}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H\end{matrix}\right\}$. Er bildet sich bei der Einwirkung von Chromsäure auf Cetyloxydhydrat (Aethal). Ein Theil des Fettes wird mit 1 Thl. chromsaurem Kali und mit verdünnter Schwe-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 23.

felsäure versetzt; beim Erwärmen der Masse bis zum Schmelzen des Aethals findet eine lebhafte Einwirkung statt, die Masse schwärzt sich und schäumt auf, sobald diese heftige Reaction nachgelassen hat, wird die Einwirkung durch Erwärmung vollendet. War die Schwefelsäure zu concentrirt, so geht die Zersetzung zu weit, und man erhält dann eine dunkle Harzmasse, die sich nicht weiter reinigen lässt. War die Reaction nicht zu heftig, so wird das zurückbleibende Fett zuerst mit Wasser ausgekocht, so lange dieses noch etwas aufnimmt, dann zuerst aus schwächerem und darauf aus stärkerem Alkohol krystallisirt, danach in Aether gelöst, mittelst Alkohol daraus gefällt, und nun aus einem Gemenge von Aether und Alkohol, zuletzt aus kochendem Alkohol allein krystallisirt. Enthält das Fett noch mechanisch beigemengte Unreinigkeiten, so muss es durch Baumwolle filtrirt und mit Wasser ausgekocht werden. Diese Verbindung ist schwierig zu reinigen, und ein Theil des Aldehyds bleibt beim Auflösen des Rohproducts bei den Chromverbindungen zurück.

Der Cetylaldehyd krystallisirt in grossen glänzenden Blättern, er schmilzt bei 52° C. und erstarrt bei 50° C. krystallinisch; bei 160° C. bräunt er sich, und scheint schwer flüchtig zu sein.

Verbindungen des Aldehyds mit Ammoniak konnten bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Der Aldehyd hat dieselbe empirische Zusammensetzung wie der reine Wallrath (nach Smith), wie analog auch essigsaures Aethyloxyd dieselbe procentische Zusammensetzung hat wie Acetylaldehyd. *Fe.*

Cetylalkohol s. Cetyloxydhydrat S. 926.

Cetylamin. Von den den Aethylaminen homologen Cetylbasen ist bis jetzt nur das Tricetylamin bekannt; Formel: $C_{96}H_{99}N = (C_{32}H_{33})_3N$; von Fridau[1]) entdeckt und untersucht.

Diese Verbindung entsteht, wie die homologen Basen, durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodcetyl, aber nicht, wenn das Jodcetyl in Lösung angewandt, noch wenn eine Lösung von Ammoniak genommen wird, sondern nur bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf erwärmtes Cetyljodür. Das Ammoniakgas wird in Jodcetyl geleitet, welches auf etwa 150° C. erwärmt ist; alsbald fängt die Bildung und Abscheidung von Jodwasserstoff-Cetylamin an, das sich zuletzt, wenn die Masse auf 180° C. erhitzt wird, leicht absetzt. Die vollständige Zersetzung des Cetyljodürs erfordert eine verhältnissmässig lange Zeit. Durch Umschmelzen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Tricetylamin rein erhalten. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in weissen Nadeln, die in grösseren Mengen eine schwach gelbliche Färbung zeigen. Das Tricetylamin schmilzt bei 39° C. und erstarrt bei 33° C. langsam, indem einzelne sich berührende Krystallrosen entstehen, welche sich allmälig vergrössern, so dass dann die sich stark zusammenziehende Masse nicht mehr alle Zwischenräume ausfüllt.

Das Tricetylamin ist eine schwache Base, es bildet mit den Säuren Salze, welche in Wasser unlöslich sind, und auch in Aether oder Alkohol sich hauptsächlich erst beim Erwärmen lösen.

Chlorwasserstoffsaures Tricetylamin krystallisirt aus

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 25.

heissem Alkohol in glänzenden Nadeln. Das Salz ist schwerer schmelzbar als die Base für sich, löst sich jedoch leichter als diese. Es wird in weingeistiger Lösung durch Kali zerlegt, wobei sich die Base als eine obenauf schwimmende ölige Schicht abscheidet. Wegen der Schwerlöslichkeit der Base ist eine vollständige Zersetzung des Salzes nur schwierig.

In Weingeist gelöst, wird das chlorwasserstoffsaure Tricetylamin durch weingeistige Platinchloridlösung gefällt; es scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Tricetylamin-Platinchlorid, $(C_{32}H_{33})_3N . HCl + PtCl_2$, als ein isabellgelber fast pulveriger Niederschlag ab.

Das Salz ist in Wasser ganz unlöslich, und auch in Weingeist kaum löslich; der Niederschlag kann daher durch Auswaschen mit Weingeist und Wasser und Trocknen über Schwefelsäure leicht rein erhalten werden. *Fe.*

Cetylbromür. Von Fridau[1]) entdeckt. Formel: $C_{32}H_{33}Br$. Es bildet sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Brom und Phosphor auf Cetylalkohol, so wie bei längerem Erhitzen von Ceten ($C_{32}H_{32}$) mit Bromwasserstoffgas; die Umwandlung in Bromür ist in letzterem Falle nicht vollständig, und die vollständige Trennung des unveränderten Cetens nicht leicht ausführbar.

Um das Cetylbromür darzustellen, wird dem im Wasserbade geschmolzenen Aethal zuerst allmälig Phosphor und dann Brom zugesetzt, bis sich Bromdämpfe entwickeln und Bromphosphorverbindungen sich abscheiden. Nachdem diese letzteren sich aus der geschmolzenen Masse abgesetzt haben, wird sie mit Wasser ausgekocht, wobei die Substanz leicht eine teigartige Consistenz annimmt. Wenn sie beim Auswaschen mit Wasser nicht mehr sauer reagirt, so wird das Cetylbromür aus kochendem Alkohol krystallisirt und dann im Wasserbade getrocknet.

Das Bromcetyl ist ein fester weisser Körper; er ist unlöslich in Wasser, löst sich leichter in kochendem als in kaltem Alkohol und leicht in Aether. Es schmilzt bei 15° C., ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und bräunt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff. *Fe.*

Cetylchlorür, Chlorcetyl. Formel: $C_{32}H_{33}Cl$. Von Dumas und Péligot zuerst dargestellt durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Aethal, später von Fridau und auch von Tüttscheff[1]) in ähnlicher Weise erhalten. Es bildet sich nicht bei Behandlung des Aethal mit Salzsäuregas oder Chlornatrium und Schwefelsäure (Heintz). Wird aber Ceten mit Chlorwasserstoffgas längere Zeit auf 100° C. erhitzt, so bildet sich auch Cetylchlorür, die Umwandlung ist aber nicht vollständig (Berthelot).

Zur Darstellung von Cetylchlorür mengt man gleiche Volumtheile von Aethal und Phosphorperchlorid in Stücken in einer Retorte. Es tritt sogleich Erhitzung und in Folge dessen Schmelzung und Entwickelung von Salzsäure ein; beim weiteren Erhitzen destillirt zuerst Phosphoroxychlorid über, dann kommt Cetylchlorür als ein ölartiges Liquidum, welches sich durch wiederholtes Behandeln zuerst mit kaltem dann mit heissem Wasser von Phosphoroxychlorid, obgleich nur schwie-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 15.
[2]) Journ. de chim. T. III, p. 44 et 337; Répert. de chim. pure T. II, p. 463.

rig, befreien lässt. Das so erhaltene Cetylchlorür enthält leicht auch Cetyloxydhydrat beigemengt, wird deshalb nochmals mit Phosphorperchlorid behandelt, wieder destillirt und gewaschen, und zuletzt über Aetzkalk destillirt, um Wasser und Salzsäure zurückzuhalten. Nach Tüttscheff findet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aethal unter den flüchtigen Producten immer auch etwas Ceten, und in dem schwarzen nicht flüchtigen Rückstand wahrscheinlich Cetyloxydphosphorsäure.

Das Cetylchlorür ist klar, von 0,841 specif. Gewicht bei 12° C.; es ist unlöslich in Wasser oder Alkohol (nach früheren Angaben löslich im letzteren), löslich in Aether, auf Zusatz von schwachem Alkohol fällt es aus dieser Lösung nieder. Es schmilzt in kochendem Wasser, destillirt über 289° C. unter theilweiser Zersetzung; bei länger fortgesetztem Erhitzen zerfällt es in Ceten und Salzsäure.

Durch wässerige Säuren, selbst durch concentrirte Salpetersäure wird das Cetylchlorür nicht zersetzt, ebenso wenig durch kaustische Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es, indem sich Salzsäure und Cetyloxydschwefelsäure bildet. Ammoniak wird von Cetylchlorür nicht absorbirt. *Fe.*

Cetylcyanür, Cyancetyl. Von Köhler[1]) (1856) dargestellt. Formel: $C_{34}H_{33}N = C_{32}H_{33}.Cy$. Es bildet sich bei Einwirkung von cetylschwefelsaurem Kali auf Cyankalium, weniger leicht beim Erhitzen von Chlorcetyl mit Cyansilber, Cyankalium oder Cyanquecksilber. Es scheint noch nicht im krystallisirten Zustande dargestellt zu sein.

Köhler erhitzt gleiche Aequivalente von Cyankalium und cetyloxydschwefelsaurem Kali 6 bis 8 Stunden lang auf 140°C., wobei die Masse unter Ammoniakentwickelung schmilzt; siedender Aether entzieht ihr Cyancetyl neben einer gelbbraunen unter 40°C. schmelzenden Substanz, die in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich ist. Das Cyancetyl wird dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Heintz reibt cetyloxydschwefelsaures Kali mit $^1/_3$ kalifreiem Cyankalium unter Zusatz von etwas Alkohol zusammen, trocknet das Gemenge im Vacuum und erhitzt auf 180° bis 200°C. Durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit Aether wird Cyancetyl entzogen, zugleich löst sich aber auch ein bei 55°C. schmelzbarer Körper (vielleicht Cetyloxyd gemengt mit Palmitylaldehyd), der theils beim Erkalten auskrystallisirt, theils bei Zusatz von absolutem Alkohol niederfällt.

Becker erhielt unreines Cyancetyl durch mehrtägiges Kochen einer weingeistigen Lösung von Cyankalium mit Jodcetyl, Behandeln des Rückstandes mit heissem Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist.

Nach Köhler ist das Cyancetyl ein weisser fester fettig anzufühlender Körper, bei 53°C. schmelzend und körnig krystallinisch erstarrend; in Wasser unlöslich, und in kaltem Alkohol wenig löslich, leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether. Nach Heintz ist das Cyancetyl flüssig, nach Becker leicht schmelzbar und undeutlich krystallinisch erstarrend.

Das Cyancetyl wird von siedender weingeistiger Kalilösung unter Ammoniakentwickelung gelöst; es bildet sich eine fette Säure, von der

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Naturw. Bd. VII, S. 352; Jahresber. v. Kopp 1856, S. 580.

Zusammensetzung der früheren Margarinsäure $C_{34} H_{34} O_4$; diese neue Säure schmilzt bei 53°C. und wird durch fractionirte Fällung nicht verändert.

Heintz erhielt durch Zerlegen von nicht ganz reinem Cyancetyl eine bei 57°C. schmelzende Fettsäure, welche durch Umkrystallisiren und fractionirtes Fällen in zwei verschiedene Säuren mit constantem Schmelzpunkte getrennt werden konnte, die eine bei 66°C. schmelzende Säure ist wahrscheinlich $C_{38} H_{38} O_4$, die andere mit dem Schmelzpunkt 60°C. ist $C_{34} H_{34} O_4$. Diese letztere Säure hat die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Chevreul'schen Margarinsäure; beide unterscheiden sich dadurch, dass die Margarinsäure aus Stearinsäure und Palmitinsäure besteht und durch fractionirte Fällung so getrennt werden kann, die isomere aus Cyancetyl erhaltene Säure aber nicht. *Fe.*

Cetyljodür. Von Fridau[1]) (1852) zuerst dargestellt. Seine Zusammensetzung ist $C_{32} H_{33} I$.

Wirken Jod und Phosphor auf eine ätherische Lösung von Aethal, so ist die Einwirkung selbst in der Wärme sehr langsam. Werden die drei genannten Stoffe mit einander destillirt, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, aber das Jodür zerlegt sich sogleich wieder.

Um Jodcetyl zu erhalten, muss daher das Aethal in einem Oelbade auf 110° bis 120°C. erwärmt, dann zuerst allmälig Phosphor zugesetzt, und darauf erst das Jod in sehr kleinen Portionen eingetragen werden. Es bildet sich bei dieser Reaction Jodwasserstoff und phosphorige Säure, aber es entweichen auch Dämpfe von Jod und von Phosphor, und ausserdem bilden sich verschiedene dunkle und auch rothe Körper, zum Theil Verbindungen von Jod und Phosphor; beim Erkalten scheiden sich diese zuweilen in prachtvollen rothen goldglänzenden Krystallen aus. Bei der Darstellung muss besonders ein Ueberschuss von Jod vermieden werden, da dieser Körper sich im Aethal und im Cetyljodür löst und dessen Reinigung erschwert, denn es lässt sich nur schwierig durch Quecksilber fortnehmen; ein Ueberschuss von Phosphor lässt sich aber durch Zusatz von etwas Jod entfernen.

Das gebildete Cetyljodür lässt sich nur umständlich und bei sorgfältigem Verfahren von den beigemengten Jodphosphorverbindungen reinigen. Zuerst lässt man das Jodcetyl erkalten, aber nur so weit, dass es noch flüssig bleibt; nachdem sich die Jodphosphorverbindungen möglichst vollständig abgesetzt haben, giesst man das Jodcetyl ab, wäscht es abwechselnd mit warmem und kaltem Wasser, ohne aber auch nur die geringste Menge von reinem oder kohlensaurem Alkali zuzusetzen, weil dadurch das Jodür zu einem feinen Brei zertheilt wird, der sich nicht mehr vom Wasser trennt. Das mit Wasser gewaschene Jodür wird, wenn es nicht mehr sauer reagirt, aus Alkohol krystallisirt, die Krystalle mit Wasser und Weingeist abgewaschen und endlich im Wasserbade getrocknet.

Das Cetyljodür ist ein fester weisser Körper; es schmilzt bei 22°C. löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether, weniger in kaltem mehr in siedendem Alkohol. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Fettflamme unter Ausscheidung von Jod. Beim Destilliren erleidet es

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 9.

Zersetzung; bei etwa 250° C. findet eine rasche Zersetzung statt, wobei sich reichlich Jod ausscheidet; neben Jod und Jodwasserstoff destillirt noch eine ölartige Flüssigkeit, welche, nachdem sie durch wiederholte Rectification für sich oder über Quecksilber gereinigt ist, eine farblose aromatisch riechende Flüssigkeit darstellt, bestehend aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen; vielleicht Ceten ($C_{32}H_{32}$) enthaltend.

Durch Einwirkung von Ammoniak oder Anilin wird das Cetyljodür analog den homologen Jodüren zerlegt unter Bildung basischer Körper (s. Cetylamin und Cetylophenylamin) und Cetylwasserstoff ($C_{32}H_{34}$).

Quecksilber, für sich mit Cetyljodür erhitzt, befördert die Zersetzung nicht merklich. Wird Quecksilberoxyd mit Cetyljodür getränkt, so erfolgt bei ungefähr 200° C. eine sehr heftige Reaction, bei der sich dichte Dämpfe von öligen Substanzen, von Quecksilber und Jodquecksilber entwickeln. Die ölige Substanz soll Ceten und Cetyloxydhydrat enthalten, indem das Cetyl ($C_{32}H_{33}$) des Jodürs den Sauerstoff des Quecksilberoxyds für Jod austauscht und sich dann spaltet in Cetyloxydhydrat und Ceten. Trockenes Silberoxyd wirkt nicht merkbar auf das Cetyljodür ein; wird aber frisch gefälltes noch feuchtes Silberoxyd mit dem Jodür gemengt, bei einer Temperatur von 100° bis 150° C. erhalten, so zerlegt es sich in Cetyloxydhydrat (Aethal) und Jodsilber. — Bleioxyd wirkt nur sehr langsam und unvollständig auf Jodcetyl ein.

Fe.

Cetylon, Aethalon, richtiger Palmiton, ist die dem Aceton entsprechende Verbindung aus der Cetylreihe, von Piria durch Erhitzen von Aethalsäure mit Kalk dargestellt. Nachdem die Aethalsäure als Palmitinsäure erkannt ist, ist das Aethalon identisch mit Palmiton (s. Bd. VI, S. 32).

Cetylophenylamine. Neben dem Cetyl kann auch noch Phenyl in Ammoniak eintreten, oder es kann der im Anilin ausserhalb des Radicals stehende Wasserstoff durch Cetyl ersetzt werden. Diese Basen entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Jodcetyl; man kennt zwei solcher Basen, das Cetylophenylamin, $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, und das Bicetylophenilamin $\left.\begin{matrix}(C_{32}H_{33})_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$ (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1062 und S. 1073).

Fe.

Cetyloxyd, Cetyläther. Das Oxyd des Cetylradicals ist von Fridau (1852) zuerst dargestellt; es ist $C_{32}H_{33}O$, oder $C_{64}H_{66}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$, das ist Cetyloxydhydrat, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch $C_{32}H_{33}$ vertreten ist. Es soll neben anderen Producten auch bei der Behandlung von Cetyloxydhydrat mit Schwefelsäure entstehen (Heintz).

Zur Darstellung des Cetyloxyds wird das Hydrat desselben, das Aethal, zuerst mit Natrium zersetzt, wobei sich Cetyloxyd-Natron oder Aethal-Natrium (s. d. Art. bei Cetyloxydhydrat S. 928) bildet; das Cetyloxyd-Natron wird dann mit Jodcetyl versetzt und das Gemenge auf 110° C. erwärmt; hierbei scheidet sich, wenn genug Jodcetyl vor-

handen ist, alles Natrium als Jodnatrium aus, während sich gleichzeitig Cetyloxyd bildet. Das Product wird in Aether aufgelöst, dann mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol oder Aether krystallisirt.

Das Cetyloxyd krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen; es schmilzt bei 55° C., und erstarrt bei nahe 54° C. zu einer grossstrahligen Masse. Bei 180° C. fängt es an sich zu zersetzen, es färbt sich braun unter Entwickelung eines fettigen Geruchs und Bildung einer kleinen Menge eines bräunlichen Destillats. Bei etwa 300° C. (der Siedepunkt ist nicht genauer bestimmt, er soll niedriger als der des Aethals sein) destillirt das Cetyloxyd grösstentheils unverändert über.

Durch kochende Salpetersäure oder Salzsäure wird das Cetyloxyd nicht zersetzt, durch Schwefelsäure dagegen zerstört.

Gemischte Aetherarten des Cetyloxyds sind von Becker[1]) dargestellt; er löste die Natriumverbindungen von Aethyl- oder Amylalkohol in Alkohol und kochte diese Lösungen mit Jodcetyl, bis keine Ausscheidung von Jodnatrium mehr zu bemerken war; die fremden Bestandtheile werden durch Destilliren und Auswaschen mit Wasser entfernt, und die gemischten Aether durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt.

Aethyl-Cetyloxyd, $C_{36}H_{38}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt in Blättchen, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen und bei 20° C. schmelzen.

Amyl-Cetyloxyd, $C_{42}H_{44}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, bildet Krystallblättchen, wie der vorstehende Aether, sie schmelzen bei 30° C. *Fe.*

Cetyloxydhydrat, Cetylhydrat, Cetylalkohol, Aethal. Ein zu den Alkoholen, $C_nH_{n+2}O_2$ gehörender Körper, von Chevreul (1828) entdeckt und durch Verseifung von Wallrath dargestellt hatte. Formel: $C_{32}H_{34}O_2 = HO . C_{32}H_{33}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Chevreul hatte gefunden, dass dieser Körper wie Aether und Alkohol die Elemente von ölbildendem Gas (C_nH_n) + Wasser enthalte (er gab ihm die Formel $C_{17}H_{18}O$), und nannte ihn deshalb Aeth-Al, um an Aether und Alkohol zu erinnern. Die späteren Untersuchungen von Dumas und Stas, von Fridau u. A. lassen keinen Zweifel, dass das Aethal zu den Alkoholen gehört und zu der Palmitinsäure in derselben Beziehung steht, wie Aethylalkohol zur Acetylsäure.

Zur Darstellung von Cetylalkohol wird am besten durch Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit verdünnter wässeriger Kalilösung gereinigter Wallrath (hauptsächlich Cetin enthaltend) mit Kalilauge verseift; mit wässeriger Kalilösung gelingt das schwierig vollständig; man wendet, nach Heintz, daher besser alkoholische Kalilösung an (auf 10 Thle. in 30 Thln. Alkohol gelösten Wallrath wird eine alkoholische Lösung von 4½ Thl. Kalihydrat genommen).

Dumas und Péligot versetzen den gesshmolzenen Wallrath unter Umrühren nach und nach mit der Hälfte seines Gewichts grob gepulvertem Kalihydrat, wo die Verseifung schnell und unter Wärmeentwickelung erfolgt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 219; Chem. Centralbl. 1857, S. 541; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 446.

Die auf eine oder die andere Weise erhaltene Seife wird (wenn Alkohol angewendet war nach Entfernen desselben) mit Wasser gekocht und durch Zusatz von Salzsäure zersetzt, wobei sich ein Gemenge von Palmitinsäure (Cetylsäure) und anderen fetten Säuren mit Aethal abscheidet. Dieses Gemenge wird nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und dann mit überschüssigem Chlorbarium gefällt; die von dem Barytsalze abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, und der Rückstand mit Aether behandelt, wo das Aethal sich löst, das dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Die durch Behandeln von Wallrath mit alkoholischer Kalilösung erhaltene Seife kann auch sogleich mit Chlorbarium gefällt und siedend filtrirt werden; der Rückstand muss dann einige Mal mit Alkohol ausgekocht werden, worauf die Lösungen beim Abdampfen unreines Aethal hinterlassen, das wie angegeben gereinigt wird.

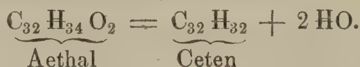
Weniger zweckmässig erscheint das Verfahren von Bussy und Lecanu, das unreine Aethal durch Destilliren zu reinigen, wobei das Aethal zuerst destillirt.

Das reine Cetyloxydhydrat ist eine weisse feste krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, ist unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich; es krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in Blättchen. Es schmilzt bei 48° C.; nach Heintz erstarrt es bei 49° bis 49,5 C°.; auf Wasser erhitzt, schmilzt es, nach ihm, bei 50° C., und beim Erstarren steigt dann die Temperatur auf 51,5°C. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt es sich unverändert überdestilliren, und verflüchtigt sich in kleiner Menge selbst schon mit den Dämpfen von siedendem Wasser. Entzündet brennt es mit hellleuchtender Flamme. Nach Heintz ist das wie angegeben dargestellte Aethal nicht ganz reines Cetyloxydhydrat, und enthält geringe Mengen anderer ihm nahe stehender Alkohole, wie Stethal und andere, welche beim Verseifen durch Oxydation die Fettsäuren Laurostearinsäure ($C_{24}H_{24}O_4$) und Myristinsäure ($C_{28}H_{28}O_4$) geben.

Verwandlungen des Cetyloxydhydrats. 1) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich in der Wärme mit Cetyloxydhydrat zu Cetylätherschwefelsäure, entsprechend der aus dem Weinalkohol entstehenden Aetherschwefelsäure.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Cetyloxydhydrat soll ein zwischen 50° und 56° C. schmelzender Körper entstehen, nach Heintz wahrscheinlich ein Gemenge von Cetyloxyd mit Palmital ($C_{32}H_{32}O_2$).

2) Durch Phosphorsäure. Aethal mit wasserfreier oder mit glasiger Phosphorsäure destillirt, giebt Ceten (s. d. Art. S. 916):



$$\underbrace{C_{32}H_{34}O_2}_{\text{Aethal}} = \underbrace{C_{32}H_{32}}_{\text{Ceten}} + 2\,HO.$$

3) Durch Salpetersäure. Hierbei bilden sich wahrscheinlich dieselben Producte wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Wallrath, nämlich Adipinsäure und später Bernsteinsäure.

4) Durch Chromsäure. Beim Erhitzen von Aethal mit nicht zu concentrirter Lösung von Chromsäure bildet sich ein Gemenge verschiedener Oxydationsproducte, darunter auch Cetylaldehyd.

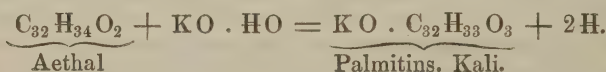
5) Durch Phosphorperchlorid bildet sich Phosphoroxychlorid

und Cetylchlorür, nach Tüttscheff auch Ceten und wahrscheinlich phosphorsaures Cetyloxyd (s. Cetylchlorür S. 922).

6) Brom und Jod zerlegen bei Gegenwart von Phosphor das Cetyloxydhydrat unter Bildung von Brom- oder Jodcetyl (s. d. Art.).

7) Durch Kalium oder Natrium. Wird Aethal mit Natrium auf 100° bis 110° C. erhitzt, so findet eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt; bei Anwendung von hinreichend Natrium bildet sich Cetyloxyd-Natron, $NaO . C_{32} H_{33} O$ oder $\left.\begin{matrix} C_{32} H_{33} \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$ (Fridau), ein gelblich grauer Körper, der gegen 110° C. schmilzt, durch kochendes Wasser nicht verändert wird, welchen aber Salzsäure unter Abscheidung von Aethal zerlegt. Durch Jodcetyl wird diese Verbindung zersetzt unter Bildung von Jodnatrium und Cetyloxyd. Von jodwasserstoffsaurem Anilin wird es auch zerlegt; es bildet sich neben Jodnatrium ein Körper, der bei einer höheren Temperatur schmilzt und in Alkohol leichter löslich ist als das Aethal; dieser Körper ist nicht näher untersucht (Fridau).

8) Durch Kalihydrat. Wässerige und alkoholische Kalilösung wirken auch beim Kochen nicht zersetzend auf Aethal ein; wird dieses mit Kali-Kalk auf höchstens 275° C. erhitzt, so entwickelt sich reichlich Wasserstoff und es entsteht cetylsaures (palmitinsaures) Salz:


$$\underbrace{C_{32} H_{34} O_2}_{\text{Aethal}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{32} H_{33} O_3}_{\text{Palmitins. Kali.}} + 2 H.$$

Nach Heintz entstehen, da das Aethal nicht ganz reiner Cetylalkohol ist, hierbei zugleich kleine Mengen Stearinsäure, Myristin- und Laurostearinsäure. *Fe.*

Cetyloxyd - Kali oder Cetyloxyd - Natron

s. Cetyloxydhydrat, Umwandlung durch Kalium und Natrium.

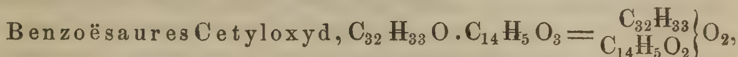
Cetyloxydschwefelsäure, Aethalschwefelsäure, Cetenschwefelsäure. Die der Aetherschwefelsäure analoge und homologe gepaarte Säure des Cetyloxyds, $C_{32} H_{34} O_2 . S_2 O_6 = HO . C_{32} H_{33} O . S_2 O_6$ oder $\left.\begin{matrix} C_{32} H_{33} O_2 . S_2 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Diese Säure, welche noch nicht isolirt dargestellt ist, bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethal aber nur beim Erwärmen; man erhitzt beide Körper einige Zeit im Wasserbade unter öfterem Umrühren, aber nicht zu stark und nicht zu lange. Die Masse wird dann in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat gesättigt, wobei sich schwefelsaures Kali abscheidet, während cetylschwefelsaures Kali mit etwas freiem Aethal und Alkohol gelöst bleibt. Man dampft ab, löst das Salz nochmals in absolutem Alkohol, lässt wieder krystallisiren und behandelt das trockene Salz mit etwas Aether, um das beigemengte Cetyloxydhydrat aufzulösen.

Das reine cetyloxydschwefelsaure Kali, $KO . C_{32} H_{33} O . S_2 O_6$, krystallisirt in rein weissen perlmutterglänzenden dünnen Blättchen (Dumas und Péligot), aus mikroskopisch verfilzten Nadeln bestehend; es ist nicht schmelzbar, löst sich in der Hitze ziemlich leicht

in Alkohol, weniger in Wasser, nicht in Aether (Köhler[1]). Andere Verbindungen der Cetyloxydschwefelsäure sind nicht dargestellt. *Fe.*

Cetyloxydverbindungen, Zusammengesetzte Cetyläther. Von den neutralen Verbindungen des Cetyloxyds mit Säuren sind erst einige wenige von Becker[2]) und von Berthelot[3]) dargestellt. Sie sind fest, zum Theil krystallisirbar, unlöslich in Wasser, schwerer in Alkohol als in Aether löslich. Sie werden durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien oder mit Kalkhydrat zersetzt, indem sich die Säure mit den Basen verbindet, und Cetyloxydhydrat abgeschieden wird.

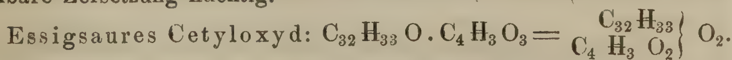


Benzoësaures Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O \,.\, C_{14}H_5O_3 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wird erhalten durch Erwärmen von Cetylalkohol mit der äquivalenten Menge Chlorbenzoyl, so lange sich Salzsäure entwickelt; der Rückstand wird in Aether gelöst und durch Alkohol ausgefällt. Dieser Aether bildet so dargestellt krystallinische Schuppen, die sich leicht in Aether, schwierig in Weingeist lösen: sie schmelzen bei 30° C.

Berthelot stellt die Verbindung dar, indem er 8 bis 10 Stunden lang Aethal mit Benzoësäure auf 200° C. erhitzt, das Gemenge dann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zusammenreibt, bis alle freie Benzoësäure gebunden ist; darauf wird mit Aether geschüttelt, die Lösung mit Thierkohle behandelt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, um freies Aethal zu lösen. Hierbei löst sich aber auch benzoësaures Cetyloxyd, so dass die Ausbeute sehr gering ist.

Bernsteinsaures Cetyloxyd, $(C_{32}H_{33}O)_2 \,.\, C_8H_4O_6 = \left.\begin{matrix} (C_{32}H_{33})_2 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4$, bildet sich beim längeren Erhitzen von 1 Atom Bernsteinsäure mit 2 Atom Aethal im Luftbad; die homogene Masse wird mit kohlensaurem Natron behandelt und durch Umkrystallisiren aus Aetherweingeist gereinigt. Der Bernsteincetyläther krystallisirt in weissen Blättchen, die sich wenig in Alkohol, leichter in Aetherweingeist, noch mehr in reinem Aether lösen (Tüttscheff).

Buttersaures Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O \,.\, C_8H_7O_3 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, bildet sich beim längeren Erhitzen von Buttersäure und Aethal auf 200° C.; man verfährt wie bei dem benzoësauren Salz angegeben; doch lässt der Buttercetyläther sich so nicht ganz von Aethal trennen, da er auch in Alkohol löslich ist. Das buttersaure Cetyloxyd ist weiss, neutral, lässt sich mit Aether mischen, aber nicht mit Alkohol, schmilzt leichter als Aethal und ist beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen ohne merkbare Zersetzung flüchtig.



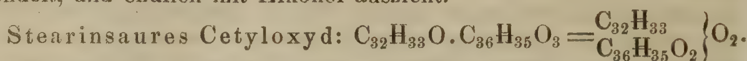
Essigsaures Cetyloxyd: $C_{32}H_{33}O \,.\, C_4H_3O_3 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Man erwärmt Cetylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure oder Essigsäure und Salzsäure, fällt den Aether aus dem Gemenge durch Zusatz von Wasser, löst ihn in Aether, und lässt durch Verdunstung krystallisi-

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. VII, S. 352; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 579. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 219; Chem. Centralbl. 1857, S. 541; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 446. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 69.

ren, wobei die Verbindung sich in ölartigen Tropfen ausscheidet, die zu nadelförmigen Krystallen erstarren, welche dann bei 18,5° C. schmelzen.

Man kann diese Verbindung auch so erhalten, dass man Essigsäure und Aethal in einer zugeschmolzenen Glasröhre 8 bis 10 Stunden lang auf 200° C. erhitzt, den Rückstand dann, wie bei benzoësaurem Cetyloxyd näher angegeben, gelöst mit kohlensaurem Kali und Aether behandelt, und endlich mit Alkohol auszieht.



Stearinsaures Cetyloxyd: $C_{32}H_{33}O . C_{36}H_{35}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\ C_{36}H_{35}O_2\end{matrix}\right\} O_2$.
Diese Verbindnng wird aus Stearinsäure und Aethal durch Erhitzen in zugeschmolzenem Glasrohr auf 200° C. dargestellt, wie benzoësaures Cetyloxyd, und wie dieses gereinigt; es wird zuletzt aus Aether umkrystallisirt. Das stearinsaure Cetyloxyd krystallisirt in weissen glänzenden grossen dünnen Blättchen, ist selbst in kochendem Alkohol wenig löslich, aber leicht in kochendem, wenig in kaltem Aether. Es schmilzt bei 55° bis 60° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In einer Röhre erhitzt verflüchtigt es sich, wird aber dabei sauer. *Fe.*

Cetylsäure, Cetinsäure von Berzelius [1]). Dumas und Stas [2]) erhielten beim Schmelzen von Aethal mit Kali-Kalk eine Säure, Aethalsäure von der Formel $C_{32}H_{32}O_4$; Smith [3]) erhielt dieselbe Säure neben Aethal bei Verseifung von Wallrath; nach Heintz ist diese Säure im reinen Zustande identisch mit Palmitinsäure (s. d. Art.). *Fe.*

Cetylsulfhydrat, Cetylsulfhydrür, Cetylmercaptan. Das Mercaptan der Cetylreihe wurde auch von Fridau (1852) entdeckt. Formel: $HS . C_{32}H_{33}S$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\ H\end{matrix}\right\} S_2$.

Eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten, wird mit Cetylchlorür gekocht; dabei entsteht ein Gemenge von Cetylsulfhydrür mit Cetylsulfür. Um beide zu trennen, wird die Masse zuerst mit Wasser abgewaschen und darin umgeschmolzen, dann in Alkohol gelöst, darauf mit Bleizuckerlösung und mit Wasser gemengt; der Niederschlag wird nochmals mit Wasser abgewaschen und dann in Aether gelöst; das Cetylsulfür bleibt ungelöst zurück, während das Sulfhydrat sich löst und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Cetylsulfhydrat bildet leichte glänzende krystallinische Blättchen; es löst sich nicht in Wasser, damit gekocht zeigt es einen eigenthümlichen jedoch nur schwachen Geruch. Es löst sich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 50° C. und erstarrt bei 44° C., aber nicht strahlig wie das Sulfuret, sondern in zarten von der abkühlenden Gefässwand aufwachsenden Dendriten zu einer verworren krystallinischen Masse.

Die kalte alkoholische Lösung des Cetylsulfhydrats wird nicht durch Blei-, Platin- oder Goldsalze gefällt; nach Zusatz von Silbersalz oder Quecksilberchlorid in weingeistiger Lösung bilden sich weisse Niederschläge; Einwirkung von Quecksilber auf das Sulfhydrat ist selbst bei höherer Temperatur nicht bemerkbar.

---

[1]) Die von der Cetylsäure verschiedene Cetinsäure von Heintz s. unter diesem Namen S. 917. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 247. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 247.

Bei der Behandlung von Cetylchlorür mit Doppelt-Schwefelkalium, statt mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, bildet sich eine der beschriebenen vollkommen gleiche Verbindung, es kann daher zweifelhaft sein, ob die beschriebene Verbindung wirklich das Sulfhydrat, $C_{32}H_{34}S_2$, oder ob sie das Cetylbisulfuret, $C_{32}H_{33}S_2$, ist; die Analyse kann darüber nicht mit Sicherheit entscheiden; die von Fridau erhaltenen Resultate stimmen sogar besser mit der Formel des Bisulfurets. Da bei Behandlung mit Mehrfach-Schwefelkalium wie bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium derselbe Körper entsteht, und die Art der Darstellung daher kein ausreichender Grund für die Annahme ist, dass die Verbindung das Sulfhydrat des Cetyls und nicht das Bisulfuret sei, so ist die Zusammensetzung dieses Sulfürs noch nicht mit Sicherheit anzugeben. *Fe.*

Cetylsulfokohlensäure und Cetylsulfokohlensaure Salze. Die freie Säure (entsprechend der Aethersulfokohlensäure oder Xanthogensäure Zeise's), $C_{32}H_{33}O.CS_2 + HO.CS_2$, ist nicht bekannt. Nur das cetylsulfokohlensaure Kali ist bis jetzt untersucht; es wurde von de la Provostaye und Desains (1842) entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}O.CS_2 + KO.CS_2$; nach Berzelius ist es eine Doppelverbindung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Cetyloxyd ($KO.CO_2 + C_{32}H_{33}O.CO_2$) mit 2 Aeq. der entsprechenden Schwefelverbindung: $2(KS.CS_2 + C_{32}H_{33}S.CS_2)$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird Aethal bis zur Sättigung in Schwefelkohlenstoff gelöst, und die klare Lösung in einer verschliessbaren Flasche mit feinem Pulver von trockenem Kalihydrat vermischt. Es fängt sogleich eine Einwirkung an, und nach einigen Stunden ist das Ganze zu einer aufgequollenen gelblichen weichen Masse erstarrt. Diese wird mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohol übergossen, und damit erwärmt, aber nicht bis zum Sieden; aus der sich bildenden Lösung scheidet sich in der Wärme ein wenig von einer rothbraunen Flüssigkeit ab; die klar darüber stehende gelbe Lösung wird noch warm abgegossen, worauf beim Erkalten das cetylsulfokohlensaure Kali krystallisirt; es wird zuerst mit kaltem Alkohol von 0,837 specif. Gewicht abgewaschen, dann in möglichst wenig heissem absoluten Alkohol gelöst und durch Erkalten daraus krystallisirt. Die Krystalle können nochmals mit kaltem Alkohol (von 0,837), und zuletzt mit kaltem Aether abgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet werden.

Das lufttrockene Salz ist ein sehr feines lockeres weisses krystallinisches fettig anzufühlendes Pulver; es zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an, wird von Wasser anfangs nicht befeuchtet wie eine fette Substanz, allmälig aber nimmt es davon auf und zersetzt sich damit. Es löst sich in absolutem Alkohol wie in Aether nur in der Wärme, nicht in der Kälte, die alkoholische Lösung ist immer gelblich. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt unter Entwickelung eines starken Knoblauchgeruchs und Bildung der Dämpfe von Kohlensulfid und Aethal; während eine schwarze Masse, die Schwefelkalium, Kali und Aethal enthält, zurückbleibt. An der Luft erhitzt, entzünden sich die entweichenden Dämpfe leicht.

Wird das cetylsulfokohlensaure Kali mit Salzsäure versetzt, so bildet sich Chlorkalium, Aethal und Kohlensulfid; anfangs entsteht dabei

eine röthliche elastische Masse, aus der an der Luft Kohlensulfid abdunstet, während weisses Aethal zurückbleibt.

Ob aus der Lösung des Salzes in absolutem Alkohol bei Zusatz von geschmolzener Phosphorsäure, oder durch Hineinleiten von trockenem Salzsäuregas sich das Cetylsulfokohlensäurehydrat abscheiden lässt, ist noch nicht versucht.

Wird eine weingeistige Lösung von Jod zu cetylsulfokohlensaurem Kali gesetzt, so verschwindet die Farbe des Jods, es entwickelt sich kein Gas, und wahrscheinlich entsteht hier ein ähnlicher Körper, wie aus äthersulfokohlensaurem Kali (s. d. Bd. I, S. 245), der dann Cetyldioxysulfocarbonat, $C_2 S_4 O . C_{32} H_{33} O$, sein müsste (Desains[1]); eine weitere Untersuchung ist nicht darüber angestellt worden.

Eine weingeistige Lösung von cetylsulfokohlensaurem Kali giebt mit Chlorzink einen gelatinösen, mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen weissen Niederschlag; letzterer fängt schon nach einigen Stunden an sich zu schwärzen. Quecksilberchlorid bringt eine weisse Fällung hervor, die beim Waschen gelb wird; salpetersaures Silberoxyd giebt einen canariengelben Niederschlag, der selbst im Dunkeln in einigen Minuten braun und dann gleich schwarz wird.

Eine Lösung von Aethal in Kohlensulfid giebt mit wasserfreiem Baryt und wasserfreiem Alkohol gemischt eine gelatinöse Verbindung.

Fe.

Cetylsulfuret. Das einfache Schwefelcetyl wurde von Fridau (1852) entdeckt[2]). Seine Zusammensetzung ist $C_{32} H_{33} S$ oder $\left.\begin{matrix} C_{32} H_{33} \\ C_{32} H_{33} \end{matrix}\right\} S_2$.

Eine weingeistige Lösung von Kalihydrat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann noch eben so viel Kali zugesetzt, als die Lösung schon enthält, um Einfach-Schwefelkalium zu bilden worauf diese Lösung mit Cetylchlorür gemischt und damit längere Zeit gekocht wird; es bildet sich Chlorkalium und Cetylsulfuret. Bei Anwendung von 8 bis 10 Gramm Chlorür erfordert die Zersetzung etwa vier Stunden. Beim Erkalten erstarrt die obenaufschwimmende ölige Schicht, und es scheidet sich noch etwas Sulfuret aus der Lösung in Flocken aus; die Verbindung wird mit Wasser abgewaschen, dann in kochendem Wasser umgeschmolzen, und wenn sie klar schmilzt aus Alkohol, anfangs aus schwächerem, dann aus stärkerem, krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigt und ohne Rückstand verbrennt.

Das Cetylsulfuret krystallisirt in leichten silberglänzenden Blättchen, es löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem, mehr in kochendem Alkohol, leicht in Aether. Es schmilzt bei 57,5° und erstarrt bei 54° C. zu einer blättrig-strahligen Masse. Die alkoholische Lösung des Sulfurets giebt mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Kochende Salpetersäure zersetzt das Cetylsulfuret nur sehr langsam. *Fe.*

Cevadin[3]) [aus dem Spanischen *Cebada* oder *Cevada* (Gerste)], syn. Hordeïn (s. d. Art. Bd. III, S. 913).

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 507.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 16.
[3]) Proust, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. V, p. 337. — Trommsdorff, N. Journ. Bd. II, S. 123. — Guibourt, Journ. de Pharm. 1829, Avril 185; Schweigg.

Cevadinsäure, Sabadillsäure, *Acide cevadique* (s. Sabadillsäure Bd. VII, S. 2).

Ceylanit, syn. Pleonast, s. unter Spinell.

Ceylonmoos. Unter diesem Namen ist eine Alge von Ceylon nach England gebracht, die ausgezeichnet ist durch ihren grossen Gehalt an Gallerte und Gummi, die ausserdem auch Stärke enthält. Es ist nicht entschieden, ob diese Pflanze *Gigartina lichenoides*, oder *Gig. spinosa* ist. Die Pflanze ist zur Herstellung von Appretur benutzt.[1])

Chabacit, Chabasin, Chabasit, Chabasie, Cuboicit, Würfelzeolith, rhomboëdrischer Kuphonspath, rhomboëdrischer Schaumspath, Kalkchabacit, Schabasit, Cabasia, Mesolin, Hydrolith, Acadiolith, Haydenit, *Zéolite cristallisé en cubes*, *Zéolite cubique.* Zahlreiche Analysen haben als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Wasser ergeben, zum Theil mit geringen Mengen von Natron, Kali und Magnesia, und die einfachste Formel ist $CaO . Al_2O_3 + 3 (2HO . SiO_3)$. So wurde der Chabacit von Gustavsberg in Jemtland von Berzelius[2]), der von den Faröern von Arfvedson[3]), der aus dem Fassathale in Tirol und der von Parsborough in Neu-Schottland von Hofmann[4]), der von Aussig in Böhmen von C. Rammelsberg[5]), der von Kilmacolm in Renfrewshire von Thomson[6]) und von Connel[7]), der von Annerode bei Giessen von Engelhardt und von Genth[8]), der rothe aus Neu-Schottland von C. Rammelsberg[9]) analysirt. Der Chabacit krystallisirt hexagonal-rhomboëdrisch und bildet vorherrschend ein hexaëderähnliches Rhomboëder, dessen Endkanten = 94° 46′ sind. Durchkreuzungs-Zwillinge mit gemeinschaftlicher Hauptachse sind bei ihm häufig, auch findet er sich ausser in aufgewachsenen Krystallen, in krystallinisch körnigen Aggregaten. Er ist deutlich spaltbar parallel den Flächen des angegebenen Rhomboëders, der Bruch ist uneben oder unvollkommen muschlig. Farblos, weiss, gelblich, röthlich, roth, glasartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, Strich weiss; Härte = 4,0 bis 4,5; specif. Gewicht = 2,09 bis 2,15. Durch besondere Untersuchungen über den Verlust des Wassergehaltes fand Damour[10]), dass der Chabacit in trockener Luft 7,20 Proc. verliert, die er in feuchter Luft wieder aufnimmt. Bei 100° C. fängt er an sein Wasser zu verlieren, bei 300° C. beträgt der Verlust 19 Proc., die er in feuchter Luft wieder aufnimmt. Bis dahin ist er noch in Salzsäure löslich. Bei dunkler Rothgluth[11]) verliert er 21 Proc. und seine hygroskopische Eigenschaft, bei heller Rothgluth 22,40 Proc., wobei er aufgebläht und zum Theil geschmolzen ist.

Journ. Bd. LVI, S. 119. — Bizio, Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 277; s. auch Marcet, Annal. de chim. et de pharm. T. XXXIV, p. 27. — Trommsdorff, N. Journ. Bd. XVI, 2, S. 225. — Proust, Phil. Transact. 1827, T. II, p. 355. — Trommsdorff, N. Journ. Bd. XVIII, 1, S. 238.

[1]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 185; Buchner's. Repert. 1854, S. 158 u. 304. — [2]) Afhandl. i Fys. T. VI, p. 190. — [3]) Berzel. Jahresber. 1823, p. 155. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXV, S. 495. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 214. — [6]) Outl. T. I, p. 334. — [7]) Edinb. Journ. of sc. 1829, p. 262. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 457. — [9]) v. Leonh. Jahrb. f. Mineral. 1850, S. 60. — [10]) Compt. rend. T. XLIV, p. 975. — [11]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 447.

H. Eichhorn[1]) prüfte auch das Verhalten des Chabacit bei der Einwirkung verdünnter Salzlösungen, wie von Chlornatrium, Chlorammonium, kohlensaurem Natron und kohlensaurem Ammoniumoxyd, und fand, dass der Chabacit nach längerer Zeit einen Austausch von Kalk gegen Natron und Ammoniumoxyd zeigt.

Vor dem Löthrohre ist der Chabacit, sich anfangs krümmend, dann ruhig schmelzbar zu kleinblasigem wenig durchscheinendem Email, giebt mit Phosphorsalz ein Kieselskelet und klares Glas, wie mit Borax und Soda. In Salpetersäure ist er löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Er findet sich nicht selten, besonders in Blasenräumen plutonischer Gesteine, bisweilen jedoch wird auch der Name Chabacit auf noch einige verwandte Minerale ausgedehnt, sowie auch Varietäten desselben für eigene Species gehalten worden sind. Ueberhaupt sind hier die Meinungen getheilt, wovon der Grund zum Theil in der noch mangelhaften Kenntniss liegt. Wenn oben angeführt wurde, dass die Zusammensetzung des Chabacits durch die Formel $CaO . Al_2O_3 + 3(2HO . SiO_3)$ ausgedrückt werden könne, so lagen die Gründe für Trennung zum Theil in der Qualität, zum Theil in der Quantität der gefundenen Bestandtheile, und wurden zum Theil durch Gestaltverhältnisse unterstützt. Der Kalk wird durch etwas Natron oder andere Basen RO ersetzt, und der Natrongehalt erscheint endlich als überwiegend, wie in dem Gmelinit, Ledererit und dem ihm verwandten Herschelit, ohne dass jedoch Natron allein vorkommt. Bezüglich der Quantität haben sich Abweichungen im Wassergehalt als die erheblichsten herausgestellt, wie bei dem Phakolith und Levyn, während andere, wie der Acadiolith und Haydenit auf andere Weise erkannt werden.

Der Acadiolith aus Neu-Schottland, von Thomson[2]) für eine eigene Species gehalten, weil er besonders die Menge der Thonerde von der des Chabacit verschieden fand, wurde später von A. A. Hayes[3]) analysirt und es ergab sich, dass diese an Kalk ärmere Varietät Natron und Kali enthält, und der Formel des Chabacit entspricht, so wie auch die Gestaltverhältnisse und die übrigen Eigenschaften für die Vereinigung sprechen. Bei dem Haydenit dagegen ist die Zusammensetzung bis jetzt noch fraglich, während nach J. D. Dana[4]) die Krystallgestalten die des Chabacits sind, und zu vermuthen ist, dass zu wenig Material zur Analyse verwendet wurde. Derselbe stammt von Jones's-Fals in Maryland und wurde für klinorhombisch gehalten, bis Dana[5]) neue Bestimmungen beibrachte. Die von Delesse[6]) und von B. Silliman d. Jüngeren[7]) gemachten Analysen aber widersprechen sich bedeutend. *K.*

Chabert's Oel, *Oleum Chaberti*, nach einem französischen Arzte so genannt, ist ein ziemlich veraltetes Arzneimittel, welches gegen Bandwurm angewendet wurde. Man erhält es, indem 1 Thl. sogenanntes Hirschhornöl mit 2 Thln. Terpentinöl vermischt und von dem Gemische nach einigen Tagen $^3/_4$ überdestillirt werden. Es ist

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CV, S. 126. — [2]) Philos. Mag. 1843, March p. 192. — [3]) Amer. Journ. of. Science and Arts. T. I, p. 122. — [4]) Dessen Syst. of Mineral. IV, edit T. II, p. 320. — [5]) Amer. Journ. T. XVII, p. 82. — [6]) Annal. des mines. T. IX, p. 309. — [7]) Neues Jahrb. v. Leonh. 1848, S. 213.

farblos, färbt sich aber wie das flüchtige Thieröl roth, riecht und schmeckt widerlich. *Wp.*

Chaerophyllin [1]). Angeblich eine in dem Samen von *Chaerophyllum bulbosum* enthaltene Base, welche man durch Destillation desselben mit Wasser und Kalilauge erhält; man behandelt das mit Schwefelsäure gesättigte und verdampfte Destillat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, es bleibt nach dem Verdunsten ein Salz zurück, welches mit Kalihydrat einen starken Geruch nach der Pflanze entwickelt (Polstorff).

Chaerophyllum. Die Wurzel von *Ch. bulbosum*, L. (Kälberkropf), die an verschiedenen Orten zur Nahrung verwendet wird, enthält, nach Payen [2]), in 100 Thln.:

Wasser	63,2
Stärke	28,6
Rohrzucker	1,2
Eiweissartigen Stoff	2,6
Fett	0,3
Asche	1,5
Cellulose und Pektin	2,1

Die Wurzel, mit der Kartoffel verglichen, zeigt sich reicher an Stärke, an Fett und an Stickstoffbestandtheilen.

Die Samen der Pflanze, mit Wasser und Kalilauge destillirt, sollen eine basische sehr giftige Substanz geben, welche in kleinen Blättchen krystallisirt. *Fe.*

Chagrin s. unter Leder Bd. IV, S. 809.

Chalcedon, *Chalcédoine*, *Calcedony*, wird eine meist dichte Varietät des Quarzes genannt, welche gewöhnlich in stalaktitischen Gestalten, in knolligen Stücken, als Ueberzug, in Trümmern und Adern, als Pseudomorphose von verschiedenen Mineralen, als Versteinerungsmittel vorkommt, bisweilen auch unzweifelhaft krystallisirt, und durch den Wechsel ihrer Eigenschaften Veranlassung zu mannigfachen Namen gegeben hat. Der Chalcedon hat muschligen ebenen bis splittrigen Bruch, ist sehr verschieden gefärbt, einfarbig und bunt, mit mannigfachen Farbenzeichnungen, halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, wenig glänzend mit wachsartigem Glanze bis matt. Härte = 7,0; specif. Gewicht = 2,3 bis 2,7. Von dem sogenannten gemeinen Chalcedon, der weiss, grau, gelblich, gelb, bräunlich gefärbt ist, unterscheidet man den roth gefärbten Carneol (s. S. 807), den roth und weiss gefleckten Sardonyx, den durch Nickelgehalt apfelgrün gefärbten Chrysopras, das durch Eisenoxydulhydrat dunkelgrün gefärbte Plasma, den dunkelgrünen rothpunktirten Heliotrop, den schichtenweise braun weiss und schwarz gefärbten Onyx, den mit dendritischen Zeichnungen versehenen Mocchastein, auch Dendrachat oder Moosachat genannt. Der Chalcedon bildet ausserdem einen Hauptbestandtheil der sogenannten Achate, welche durch ver-

---

[1]) Polstorff, N. B. Archiv Bd. XVIII, S. 176 bis 179, 1834. — [2]) Compt. rend. T. XLIII, p. 796; Chem Centralbl. 1856, S. 923; Archiv d. Pharm. Bd. CXLVII, S. 326.

schiedenartige Farbenzeichnungen charakterisirte Gemenge verschiedener Abarten des Chalcedons und anderer Varietäten des Quarzes darstellen und besonders nach der Art der Zeichnungen eigens benannt werden, welche sie auf den Schnittflächen zeigen. *K.*

Chalchihuitl[1]), der mexikanische Name für Kalait (s. Türkis), ist ein bei den Indianern in Neu-Mexiko zum Schleifen benutzter sehr geschätzter grüner Schmuckstein, er ist etwas weniger hart als Feldspath, von 2,4 bis 2,6 specif. Gewicht, und nimmt einen feinen Schliff und schönen Glanz an.

Chalkanthit, syn. Kupfervitriol.

Chalilith wurde ein derbes, im Bruche flachmuschliges oder splittriges Mineral aus der Gegend von Sandy Brae in der irländischen Grafschaft Antrim von Th. Thomson[2]) benannt und analysirt; Berzelius[3]) gab die Formel: $3(RO . SiO_3) + 4(R_2O_3 . SiO_3) + 12 HO$, wo RO Kalk und Natron, R_2O_3 Thonerde und etwas Eisenoxyd ist. Es hat wachsartigen Glasglanz, ist an den Kanten durchscheinend, dunkel röthlichbraun, hat die Härte = 4,5, und das specif. Gewicht = 4,5. Später wurde von Kenngott[4]) gezeigt, dass unter diesem Namen verschiedene Minerale in Sammlungen vorkommen, wie er zwei solche von Benevene (oder von Benyavenagh) in Island beschrieb, die in einzelnen Eigenschaften wohl an Thomson's Chalilith erinnern, die Identität aber sehr bezweifeln lassen. In der Zusammensetzung sind sie gleichfalls, wie C. v. Hauer[5]) fand, verschieden, und stimmen weder unter einander, noch mit dem Chalilith Thomson's überein. *K.*

Chalkodit nannte C. U. Shepard[6]) ein dem Stilpnomelan (der aber härter, spröder und schwerer schmelzbar ist) ähnliches Mineral von Sterling bei Antwerp, Grafschaft Jefferson in New-York. Nach den Analysen von J. W. Mallet und von G. J. Brush enthält es wesentlich Eisenoxydul mit etwas über 4 Proc. Magnesia, und Eisenoxyd mit fast 4 Proc. Thonerde. Brush stellte die Formel $2(RO . SiO_3) + R_2O_3 . SiO_3 + 3 HO$ auf. Es bildet, mit Hämatit vorkommend, Kugeln, sternförmige Gruppen oder dünne Krystalllamellen und ist auch körnig. Die prismatischen Krystalloïde zeigen einen bestimmten Blätterdurchgang, auf dessen Flächen der Glanz perlmutterartig bis halbmetallisch ist; das Mineral ist schwärzlich grün bis gelblich braun, mit bronzeähnlichem Schimmer, durchscheinend, gleichfarbig, nur blasser im Strich, sehr weich, Härte = 1,0 bis 1,5, milde, in Blättchen biegsam. Specif. Gewicht = 2,76. Im Kolben erhitzt, giebt der Chalkodit reichlich Wasser, wobei der grüne gelb oder braun, der gelbe dunkler wird; vor dem Löthrohre ist er leicht zu schwarzem magnetischen Glase schmelzbar und giebt mit Borax ein stark durch Eisen gefärbtes Glas. In erwärmter Salzsäure ist er leicht löslich, Kieselsäure ausscheidend. *K.*

Chalkolith, Kupfer-Uranit, Uranglimmer zum Theil, pyramidaler Euchlor-Malachit, *Urane oxydé* zum Theil. Dieses

---

[1]) Amer. Journ. of sc.; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CII, S. 253. — [2]) Dessen Outl. of Mineral., Geol. and mineral. Analysis T. I, p. 325. — [3]) Dessen Jahresber. 1837, S. 190. — [4]) Dessen Uebers. 1853, S. 73. — [5]) Kenngott's Uebers. 1853, S. 74 u. 1854, S. 79. — [6]) Sillim. Amer. Journ. T. XIV, p. 265.

Mineral und der Uranit, im Gegensatze zu diesem auch Kalk-Uranit genannt, liessen sich nach den bisherigen Bestimmungen als Varietäten einer Species betrachten, die Uranglimmer oder Uranit genannt wurde. Der Uranglimmer, welcher vorherrschend Uranoxyd, Wasser und Phosphorsäure enthält, zeigt nebenbei entweder noch Kupferoxyd oder Kalk, und wenn man als gemeinschaftliche Formel beider die Formel $RO . 2 U_2O_3 . PO_5 + 8 HO$ aufstellt, so ist in dem Chalkolith $RO = CuO$, in dem Uranit $RO = CaO$. Beide Minerale, gemeinschaftlich Uranglimmer genannt, galten nach den krystallographischen Bestimmungen als in den Gestalten übereinsimmende quadratisch krystallisirende, bis in neuerer Zeit Descloizeaux[1]) fand, dass der kalkhaltige Uranglimmer nicht quadratisch, sondern orthorhombisch krystallisirt und optisch zweiachsig ist. Somit wäre der Chalkolith allein quadratisch, und er zeigt in der Regel die Combination der quadratischen Basisfläche und einer quadratischen Pyramide, deren Endkanten 95⁰ 46′ und deren Seitenkanten 143⁰ 2′ messen. Die Krystalle sind gewöhnlich klein, doch scharf ausgebildet und aufgewachsen, bilden aber auch Blätter und Schuppen und verwachsen zu krystallinisch-blättrigen Massen. Der Chalkolith ist vollkommen spaltbar parallel den Basisflächen, smaragd-, gras- oder spangrün, durchscheinend bis durchsichtig, glasartig glänzend auf den Krystallflächen, perlmutterartig auf den Spaltungsflächen, spröde, hat die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 3,5 bis 3,6. Im Kolben erhitzt, giebt er Wasser und wird gelb, vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er ziemlich leicht zu einer schwarzen Masse und giebt mit Soda ein Kupferkorn, mit Phosphorsalz und etwas Zinn auch die Reaction auf Kupfer, und färbt, mit Salzsäure befeuchtet, die Flamme blau. In Salpetersäure ist er löslich und die Lösung gelblich grün; mit Kalilauge gekocht wird er braun, und von kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Anaylsirt wurde der aus Cornwall von R. Phillips[2]), von Berzelius[3]) und von Werther[4]). *K.*

Chalkophacit, Linsenerz, Linsenkupfer, Lirokonit, prismatischer Lirokon-Malachit, *Arseniate of Copper*, 1 *Species, in the form of an obtuse octaedron*, *Octahedral Arseniate of Copper*, *Cuivre arseniaté octaèdre obtus*, *Cuivre arseniaté primitif*, *lenticular Copper-Ore*, eine ziemlich seltene Mineralspecies, krystallisirt orthorhombisch und bildet kleine zum Theil linsenförmige Krystalle, woran vorherrschend die Combination eines Prisma ∞P mit dem Kantenwinkel = 119⁰ 20′ und eines Querdoma $P \bar{\infty}$ mit dem Endkantenwinkel = 72⁰ 22′ zu sehen ist. Neuerdings fand aber Descloizeaux[5]) dass die Krystallgestalten klinorhombische sind. Nach ihm wäre dann die frühere Combination $P \bar{\infty} . \infty P . \infty P \bar{\infty}$ jetzt $\infty P . (P \infty) . (\infty P \infty)$ und $\infty P = 74^0 21'$, $(P \infty) = 61^0 31'$ und $\angle C = 88^0 33'$. Mit diesen Bestimmungen stimmen auch die optischen Eigenschaften überein. Spaltungsflächen sind unvollkommen. Himmelblau bis spangrün, glasartig bis wachsartig glänzend, durchscheinend, Strichpulver heller, Härte = 2,0 bis 2,5, specifisches Gewicht = 2,8 bis 3,0. Im Kolben erhitzt, zerknistert der Chalkophacit nicht, giebt Wasser aus, wird grün und nach dem Glühen braun,

---

[1]) Annal. des mines. T. XI, p. 291. — [2]) Annal. of phil. 1822, Dec. p. 409 u. 1823 Jan. p. 57. — [3]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 374. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 332. — [5]) Annal. des min. T. XIV, p. 407.

vor dem Löthrohre schmilzt er in der Platinzange, die Flamme bläulich grün färbend, auf Kohle desgleichen unter Entwickelung von Arsenikgeruch zu einer dunkelbraunen Schlacke, in der Kupferkörner sichtbar werden. Er ist in Säuren und in Ammoniak auflöslich. Nach den Analysen des Minerals aus Cornwall von Gr. Trolle Wachtmeister[1]), von R. Hermann[2]) und von A. Damour[3]) ist die empirische Formel $Al_2O_3 . 4 CuO . AsO_5 + 12 HO$. Ein kleiner Theil der Arsensäure wird durch Phosphorsäure, und ein wenig der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt. Chenevix, welcher das Mineral zuerst analysirte[4]), fand keine Thonerde und überhaupt andere Mengen von Kupferoxyd, Arsensäure und Wasser, welche Bestimmung aber, die besser auf den Chalkophyllit passt, durch die neueren Analysen genügend widerlegt ist. *K.*

Chalkophyllit, Kupferglimmer, rhomboëdrischer Euchlor-Malachit, *Copper Mica*, *Cuivre arseniaté lamelliforme*, *Cuivre arseniaté hexagonal lamelliforme*, *Arseniate of Copper*, 2 *Species, in hexaedral laminae with inclined sides*, *rhomboidal Arseniate of Copper*, *Tamarite*, *Erinite*, eine seltene Mineralspecies, welche hexagonal-rhomboëdrisch krystallisirt und kleine tafelförmige Krystalle bildet, die Combination der vorherrschenden Basisflächen mit den untergeordneten Flächen eines spitzen Rhomboëders, dessen Endkantenwinkel 69° 48′ misst. Vollkommen spaltbar parallel den Basisflächen. Smaragd- bis spangrün, glasartig glänzend, auf den Rhomboëder-, perlmutterartig auf den Basis- und Spaltungsflächen, durchsichtig bis durchscheinend; Strichpulver hellgrün; Härte = 2,0, specif. Gewicht = 2,4 bis 2,6. Der Chalkophyllit zerspringt im Glaskolben erhitzt heftig, giebt viel Wasser und wird schwarz, vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er, Arsendämpfe entwickelnd, zu einem grauen spröden Metallkorn, das mit Soda zusammengeschmolzen zu Kupfer reducirt wird; in Säuren und in Ammoniak ist er leicht löslich. Ueber die Zusammensetzung herrschen noch erhebliche Zweifel, indem die Analysen des aus Cornwall von R. Hermann[5]) und von A. Damour[6]) bedeutend abweichen. Jener stellte die Formel $8 CuO . AsO_5 + 24 HO$, dieser die Formel $6 CuO . AsO_5 + 12 HO$ auf, und Beide fanden geringe Mengen von Thonerde und Phosphorsäure. Hermann brachte dieselben als Beimengung in Abzug, während Damour nur die Phosphorsäure einrechnete, jedoch liegt der Hauptunterschied in der Menge des Wassers. Aeltere Analysen sind gleichfalls abweichend, da Vauquelin[7]) über das Doppelte Arsensäure, Chenevix[8]) dagegen viel mehr Kupferoxyd fand. Jedenfalls muss diese Species von Neuem analysirt werden, um die richtige Formel zu finden. *K.*

Chalkopyrit, syn. Kupferkies.

Chalkosiderit vom Hollerter Zuge im Sayn'schen in Preussen, von Ullmann[9]) als besondere Species aufgestellt, wird für eine

---

[1]) K. Vet. Acad. Handl. 1832, p. 80. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 296. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 414. — [4]) Philos. Transact. 1801, p. 202. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 294. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 413. — [7]) Journ. des mines, Nro. LV, p. 562. — [8]) Philos. Transact. 1801, p. 201. — [9]) Dessen tabellarische Uebers. d. einf. Min. S. 323.

Varietät des Grüneisensteins oder des Dufrenit gehalten, obgleich die Anwesenheit von Kupferoxyd nicht ganz dafür spricht, oder wenigstens auf eine beträchtliche Beimengung einer anderen Substanz, oder auf einen Irrthum in der Bestimmung schliessen lässt. *K.*

Chalkosin syn. Kupferglanz.

Chalkotrichit, Kupferblüthe, haarförmiges Rothkupfererz, haarförmiges Kupferroth, *Cuivre oxydulé capillaire*, *Ziguéline capillaire*, *Capillary red Oxide of Copper*, Cu_2O, zum Theil als eine Varietät des Cuprit oder Rothkupfererz, zum Theil als eine selbständige Species betrachtet, wonach das Kupferoxydul dimorph wie das Kupferoxyd ist, krystallisirt hexagonal nach Suckow[1]), rhombisch nach Kenngott[2]), und bildet gewöhnlich nur kleine haarförmige Krystalle von cochenill- oder karminrother Farbe, welche durchscheinend, demantartig glänzend und elastisch biegsam sind, und das specif. Gewicht = 5,8 haben. Bemerkenswerth ist, dass Kersten[3]) in dem Chalkotrichit von Rheinbreitenbach am Rhein Selen gefunden hatte, ohne dass dieses von anderer Seite bestätigt wurde; neuerdings jedoch wurde von Bödecker[4]) derselbe Chalkotrichit untersucht, und er fand meist kein Selen, jedoch hier und da in einzelnen Partien, in denen das Auge nichts Besonderes vorher wahrnehmen konnnte, einen schwachen Selengehalt. *K.*

Chalybinglanz, syn. Jamesonit.

Chalybit. syn. Eisenspath, Siderit.

Chamäleon minerale s. unter Mangansäuren Bd. V, S. 106.

Chamille gemeine oder echte, *Flores chamomillae vulgaris*, die Blüthen von *Matricaria Chamomilla* L. Fam. der *Compositae*, eine krautartige Pflanze, welche in Deutschland überall auf Aeckern gefunden wird. Die Blumen derselben werden als Aufguss innerlich, zu Umschlägen und Kräuterkissen äusserlich viel gebraucht. Nach Herberger und Damus[5]) enthalten dieselben: Extractivstoff 7,4, Harz 9,0, seifenartigen Extractivstoff mit Schleim, Zucker und äpfelsaurem Kalk 5,0, Gummi 6,3, Bitterstoff mit Spuren von oxalsaurem Kalk und Gerbstoff 2,9, Wachs 0,8, Fett 0,5, ätherisches Oel 0,9, Chlorophyll 0,4, äpfelsauren Kalk und Kali, Zucker, Eiweis und Spuren von weinsaurem Kali 2,2, Faserstoff und Verlust 64,6.

Die ganze Pflanze liefert, nach Rüling[6]), 8,51 bis 9,69 Proc. Asche. Diese besteht im Hundert aus Kali 25,5 bis 32,4, Kalk 19,1 bis 16,4, Magnesia 4,9 bis 4,8, phosphorsaurem Eisenoxyd 2,4 Chlorkalium 18,5 bis 14,2, Phosphorsäure 5,1 bis 7,8, Schwefelsäure 5,0 bis 4,3, Kohlensäure 17,0 bis 15,2, Kieselsäure 1,6 bis 1,5, Sand und Kohle 0,8. *Wp.*

---

[1]) Zur Chem. u. Min. v. Dr. G. Suckow 1835, T. I, S. 45. — [2]) Uebers. d. Result. min. Forsch. 1844 bis 1849, S. 194; 1852, S. 83; 1853, S. 110. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 280. — [4]) Zeitsch. f. d. gesammte Naturw. Bd. VI, S. 328. — [5]) Repert. f. d. Pharm, Bd. XLIV, S. 361. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 33.

Chamille römische, *Flores chamomillae Romanae*, die Blüthen *Anthemis nobilis* L. Fam. der *Compositae*, eine im südlichen Europa wild wachsende, hier und da auch cultivirte Pflanze. Die Blumen derselben sind officinell und finden gleiche Anwendung wie die der gemeinen Chamille. Nach Wyss [1]) enthalten sie neben den gewöhnlichen Substanzen Spuren flüchtigen Oels. Nach Timbal-Lagrave kommen auch die Blumen von *Chrysanthemum Parthenium* Pers., und von *Matricaria parthenoides* Desf. als römische Chamillen in den Handel.
Wp.

Chamille unechte, Feldchamille, *Anthemis arvensis* L. Fam. der *Compositae*, ist eine auf Aeckern in ganz Deutschland häufig vorkommende und mit der echten Chamille öfters verwechselte Pflanze.

Nach Pattone [2]) enthält die Feldchamille ein Alkaloïd und eine eigenthümliche Säure, welche auf folgende Art dargestellt werden. Man destillirt die Blumen mit Wasser, bis alles Aromatische übergegangen ist. Der Rückstand in der Blase wird ausgepresst, nach dem Absetzen filtrirt und zum Syrup eingedampft. Diesen behandelt man mit kochendem 60procentigen Alkohol so lange, bis derselbe keine saure Reaction mehr annimmt. Der in Alkohol unlösliche Antheil wird mit kochendem Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und bis zur stark alkalischen Reaction mit Ammoniak versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich glänzende Prismen aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt werden. Sie sind geruch- und geschmacklos, reagiren alkalisch, lösen sich wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether sind sie unlöslich, aber leicht löslich in Essigsäure. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie verkohlt. Diesen problematischen Körper nennt Pattone Anthemin.

Die sogenannte Anthemissäure findet sich in dem in Alkohol löslichen Antheil des wässerigen Extracts der Chamillenblumen. Die Lösung wird zum Extract eingedampft, das Extract in Wasser gelöst und filtrirt. Man neutralisirt mit Aetzbaryt, erhitzt zum Kochen und filtrirt nochmals. Der Baryt wird mit Schwefelsäure ausgefällt, die überstehende Flüssigkeit zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Aether ausgezogen, bei dessen Verdunsten sich die Anthemissäure in Prismen ausscheidet, die noch mit etwas Extractivstoff verunreinigt sind. Sie schmecken stark bitter, riechen nach der Blume, reagiren stark sauer, lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht aber in Benzol.

Die Asche der Pflanze ist von Rüling untersucht (s. Bd. II, 1, S. 36).
Wp.

Chamillenöl ätherisches, Oel der gemeinen Chamille. Es wird durch Destillation der Blumen mit Wasser oder Wasserdampf gewonnen. Letzterer muss in einem starken constanten Strome hindurchgeleitet werden. Am vortheilhaftesten ist es, halb getrocknete frische Blumen anzuwenden und das übergehende Oel zur Erleichterung des Abnehmens nicht in einer gläsernen, sondern in einer gut polirten zinnernen Florentiner Flasche aufzusammeln, an deren Wände es sich

[1]) Repert. f. d. Pharm. Bd. XLVI, S. 18. — [2]) Giornale di Farmacia, di chimica, T. VII, p. 241.

nicht so fest anlegt, wie an Glas. Zeller empfiehlt die Anwendung ganz frischer ungetrockneter Blumen und Dampfdestillation.

Es ist dunkelblau, ziemlich dickflüssig, von starkem Geruch nach Chamillen und bitterem aromatischen Geschmack, in Alkohol, Aether und fetten Oelen leicht löslich. Specif. Gewicht = 0,9211.

Nach Bornträger[1]) scheint es durch Rectification mit Wasser nicht in mehrere Oele trennbar zu sein, die einzelnen Fractionen gehen gleich blau gefärbt über. Im Rückstand bleibt ein brauner harziger Rückstand; die Dämpfe des Oels waren farblos. Bei 0^0 wird es ganz dick, scheidet aber kein Stearopten ab, obgleich man im käuflichen Oele mitunter weisse Blättchen bemerkt. Ein 14 Tage lang über Chlorcalcium getrocknetes Oel gab 79,8 Kohlenstoff und 10,7 Wasserstoff; der weniger flüchtige Theil gab 78,3 Kohlenstoff.

Bei längerer Aufbewahrung wird das Chamillenöl durch Einfluss der Luft selbst im Dunkeln grünlich oder braun. Aus einem so veränderten Oele soll man durch Rectification wieder ein dem ursprünglichen gleiches blau gefärbtes erhalten.

Mit Jod erwärmt es sich ohne zu verpuffen, entwickelt gelbröthliche Dämpfe, nimmt eine grünlich gelbbraune Farbe an und wird zähflüssig, fast breiartig. Rauchende Salpetersäure bildet ein nach Moschus riechendes braunes durch Wasser abscheidbares Harz. Schwefelsäure erzeugt ein rothbraunes weiches Harz; das Gemenge, mit Wasser vermischt, entzündet sich.

Das mit dem Chamillenöl übergehende Wasser hat den Geruch desselben und reagirt zugleich von Essigsäure sauer. Aether nimmt beim Schütteln eine ölige Substanz daraus auf, die nach dem Verdunsten desselben in farblosen Tropfen zurückbleibt und einen ganz anderen Geruch hat wie das Chamillenöl.

Die Ausbeute an Oel ist selbst von frischen Blumen nur gering. Frisch getrocknete Chamillen geben, nach Steer, bei zweimaliger Dampfdestillation 0,416 Proc. Oel, aus jährigen erhielt Grumprecht 0,111, aus vierjährigen nur 0,04 Proc. Zeller bekam aus frischen ungetrockneten Blumen durch Dampfdestillation durchschnittlich 0,068 Proc., was auf trockene Blumen berechnet 0,280 Proc. betragen würde. Die gewöhnliche Bereitung durch Kochen der Blumen mit Wasser in der Blase gab eine viel geringere Ausbeute. Da es sich seiner dicklichen Consistenz wegen bei der Darstellung nicht gut von dem mit destillirenden Wasser absondert, so haben verschiedene Pharmacopöen, um Verluste zu vermeiden, ein sogenanntes *Oleum chamomillae citratum* aufgenommen. Zur Bereitung desselben setzt man auf 20 Pfd. frisch gesammelter und mässig getrockneter Chamillen eine halbe Unze Citronenöl zu und destillirt dann mit Wasser. Das gewonnene Oel sondert sich leicht ab, es ist dünnflüssig, blau von Farbe und hat den gemischten Geruch des Chamillen- und des Citronenöls. Man bewahrt es ebenso wie das unvermischte reine Oel in kleinen ganz gefüllten wohlverschlossenen Gläschen im Dunkeln auf.

Verfälschungen des Chamillenöls, namentlich mit anderen Oelen kommen seines hohen Preises wegen gewiss nicht selten vor, jeder Apotheker sollte es möglichst selbst bereiten. *Wp.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 243.

Chamillenöl, gekochtes, ist ein pharmaceutisches Präparat, welches durch Digestion von getrockneten Chamillenblumen mit Baumöl und nachheriges Coliren dargestellt wird. Man hat auch vorgeschlagen, die Blumen mit Spiritus zu durchfeuchten, in einen Deplacirungstrichter zu bringen und durch Aufgiessen des Oels auszuziehen. Der Spiritus wird nachher durch gelindes Erwärmen entfernt. Unzweckmässig ist die alte Vorschrift, wonach die Chamillen mit dem Oele so lange erhitzt werden, bis alle Feuchtigkeit verdunstet ist, weil das flüchtige Oel, welches vom fetten aufgenommen wird, bei dieser Gelegenheit auch mit fortgeht. Das gehörig bereitete Präparat ist gelbgrün und riecht nach Chamillen. Es wird äusserlich angewendet. *Wp.*

Chamoisit, *mine de fer oxydé en grains agglutinés*, wurde für eine eigene Mineralspecies gehalten, welche oolithisch im Gemenge mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Manganoxydul und anderen in wenig ausgedehnten aber zahlreichen Lagen im Sandstein des Berges von Chamoison, im Arrondissement von Saint-Maurice bei Ardon, im Kanton Wallis in der Schweiz vorkommt, ist grünlich schwarz, mit licht grünlich grauem Strichpulver, matt oder schwach glänzend, undurchsichtig, hat die Härte = 3,0, das specif. Gewicht = 3,0 bis 3,4 und nach Berthier's Analyse [1]), als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Eisenoxydul, Thonerde und Wasser. Das an sich magnetische Mineral brennt sich vor dem Löthrohre roth und schmilzt, in Salzsäure wird es leicht gelöst und hinterlässt gallertartige Kieselsäure. Da mehrfache Gründe für die Anahme eines Gemenges sprechen, dessen Bestandtheile durch die Analyse bestimmt wurden, indem beigemengtes Magneteisenerz sehr wahrscheinlich zu dem hohen Eisengehalt (60,5 Eisenoxydul ausser 14,3 Kieselsäure, 7,8 Thonerde 17,4 Wasser) führte, so ist eine erneuerte Analyse nothwendig, um den Chamoisit als Species zu bewahrheiten. *K.*

Chamomille s. **Chamille.**

Chamotte (auch Charmotte) nennt man in Frankreich die aus feuerfestem Thon und Porcellankapselscherben geformte feuerfeste Masse. Als Chamottesteine bezeichnet man auch in Deutschland häufig solche feuerfeste Steine (s. unter Thonwaaren).

Champagnerwein, Moussirender Wein, Schaumwein, heisst der unter einem starken Druck mit Kohlensäuregas gesättigte und daher bei gewöhnlichem Luftdruck aufschäumende „moussirende" Wein, der ursprünglich in der Champagne bereitet, jetzt auch in Deutschland vielfach aus Neckar-, Rhein- und Moselweinen fabricirt wird.

Der Champagnerwein wird meistens aus rothen Trauben gemacht, weil diese zuckerreicher sind; die ganz unverletzten reifen Trauben werden gekeltert, wonach der zuerst gepresste Saft weissen Wein giebt. Man lässt den Most in Fässern gähren, die nach Beendigung der Hauptgährung aufgefüllt und leicht verspundet werden. Der Wein wird nach einiger Zeit wiederholt geschönt und auf frische Fässer gezogen, und kommt nach ungefähr 6 Monaten auf Flaschen, wobei ihm 3 bis 5 Proc. Liqueur (eine Lösung von reinstem weissen Candiszucker in dem glei-

---

[1]) Annal. des mines. T. V, p. 393.

chen Gewicht von weissem Wein, oft mit etwas feinem Cognac gemengt, zuweilen auch mit geringen Mengen Himbeergeist, Kirschwasser u. dergl. gemischt) zugesetzt werden. Der Wein macht auf diesen fest verschlossenen Flaschen eine Nachgährung durch, wobei er sich mit Kohlensäure unter mehrfachem Atmosphärendruck sättigt, da diese nicht entweichen kann; der dadurch hervorgebrachte Druck verursacht, dass viele Flaschen zerspringen, weshalb diese sehr stark gewählt werden müssen; zweckmässig werden sie vorher mittelst einer Pumpe auf 10 bis 15 Atmosphärendruck probirt.

Nachdem die Nachgährung etwa 6 Monate gedauert hat, zeigt sich ein reichlicher Bodensatz von der Hefe des Weins; um diesen herauszuschaffen, werden die Flaschen nach und nach aufgerichtet und zuletzt so hingestellt, dass der Bodensatz sich auf dem Kork sammelt; durch Oeffnen der Pfropfen wird dann der Bodensatz mit etwas Wein herausgeworfen. Diese Operation, das „Degorgiren" (*le degorgeage*) erfordert grosse Geschicklichkeit, um nicht zu viel Wein und Kohlensäure zu verlieren. Die Flaschen werden sogleich wieder mit reinem Wein unter Zusatz von Liqueur aufgefüllt; man hat hier verschiedene Apparate construirt, um bei diesen Operationen möglichst wenig Wein und Gas zu verlieren. Die Flaschen, fest verkorkt, bleiben dann wieder längere Zeit liegen, damit sich der Wein wieder mit Kohlensäure sättigt, worauf er zum Consum fertig ist. Die ganze Fabrikation nimmt gewöhnlich etwa $1^1/_2$ Jahre in Anspruch.

Der Gehalt des Champagners an Alkohol soll 9 bis 12 Volumenprocente betragen. Die Consumtion dieses Weins ist eine sehr bedeutende; die Champagne liefert allein etwa 10 Millionen Flaschen davon. Die Fabrikation ist nun im Ganzen eine sehr umständliche und durch den unvermeidlichen Bruch, die Arbeit und die Zeitdauer kostspielige. Da der Champagnerwein im Wesentlichen ein mit Kohlensäure gesättigter Wein ist, so hat man zur Darstellung moussirender Weine auch Wein durch Einpressen mit Kohlensäuregas gesättigt in Apparaten, wie sie vielfach zur Darstellung anderer moussirender Flüssigkeiten, künstlicher Mineralwässer, Sodawasser, Selterswasser u. s. w. angewendet sind. Im Kleinen kann man auch so verfahren, dass man eine passende Quantität doppelt-kohlensaures Kali (2 Thle.) und die äquivalente Menge Weinsäure (3 Thle.), um Weinstein zu bilden, in den Wein bringt, die Flaschen sogleich dicht verschliesst und ruhig liegen lässt; da der Wein jedenfalls eine schon gesättigte Weinsteinlösung ist, so wird sich aller neugebildete Weinstein abscheiden, und daher kein fremdes Salz in den Wein kommen. *Fe.*

Champignons [1]) sind essbare Pilze aus dem Geschlechte *Agaricus* (*A. campestris*, *A. edulis*), die mit anderen verwandten Arten leicht verwechselt werden. Der echte Champignon hat einen etwa $^1/_2$ Zoll dicken, und 1 bis 2 Zoll hohen dichten weissen mit unvollkommenem Ring besetzten Strunk, einen anfangs rundlichen geschlossenen

[1]) Bezüglich der älteren Analysen von Braconnot u. s. w. vgl. Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. Bd. VII, S. 438 und den Artikel: Schwämme, Handwörterb. 1. Aufl. Bd. VII, S. 386. — Lefort, Compt. rend. T. XLII. p. 90. Institut, 1856, p. 53; Chem. Centralbl. 1856, S. 613. — Gobley, Journ. d. pharm. [3.] T. XXIX, S. 81. — Schlossberger u. Döpping, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 106.

etwa nussgrossen, dann gewölbten, zuletzt ziemlich flachen Hut von 1 bis 3 Zoll Breite, der auf der Oberfläche weiss oder bräunlich und schuppig ist. Die Lamellen stehen frei, sind bauchig gebogen, abwechselnd von ungleicher Länge, anfangs weisslich, dann schön rosenroth, zuletzt bräunlich und schwärzlich. Das Fleisch ist ziemlich dicht, der Geschmack und Geruch angenehm.

Die älteren Analysen der Champignons von Braconnot, Parmentier und Vauquelin sind in keiner Weise mehr zu verwerthen. Lefort untersuchte den *Agaricus campestris* und fand darin: Cellulose, Mannit, Albumin, gährungsfähigen Zucker, stickstoffhaltiges Fett (schmelzbar bei 35° C., unangenehm riechend, nicht verseifbar), Fumar-, Citron- und Aepfelsäure, einen Farbstoff und ein ätherisches Oel. Der Stickstoffgehalt des ganzen Schwammes betrug 2,8 bis 2,9 Proc. — Gobley fand in essbaren Champignons 90,5 Proc. Wasser, 0,6 Proc. Pflanzeneiweiss, 3,2 Proc. Cellulose, 0,25 Fett und Agaricin, 0,35 Mannit, 3,8 Proc. durch Wasser und Alkohol ausziehbare Extractivstoffe, 0,85 Chloralkalimetalle, phosphorsaures, äpfelsaures, citronsaures und fumarsaures Kali, 0,45 Chlorammonium, phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Er fand keinen gährungsfähigen Zucker; das darin enthaltene Fett ist ein Gemenge von Oleïn, Palmitin und einer besonderen von ihm Agaricin genannten fettähnlichen Substanz, die bei 148° bis 150° C. schmilzt und durch Alkalien nicht verseift wird.

Nach Lefort wäre der Hut von *Agaricus edulis* mehr als zehnmal so reich an Stickstoff als der Stiel. Was die Champignons in quantitativer Beziehung vorzüglich auszeichnet, ist ihr Reichthum an Cellulose und an organischen Säuren; auch der Mannitgehalt ist nicht unbedeutend, den Saft von *Agaricus edulis* braucht man, nach Lefort, nur einzudampfen, um krystallisirten Mannit zu erhalten. *G.-B.*

Chantonit nannte C. U. Shepard ein schwarzes Mineral aus dem Meteorstein von Chantonney[1]), welches eckige feste Massen und Adern bildet, die Härte = 6,5 bis 7,0, das specif. Gewicht = 3,48 hat und vor dem Löthrohre an den Rändern zu einer schwarzen Schlacke schmilzt. *K.*

Charaktergold, syn. **Sylvanit** s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 448.

Charmotte s. **Chamotte.**

Charrus s. unter **Chaschisch.**

Chaschisch, Haschisch, Hadschy, ist der Name einer im Oriente gebräuchlichen Substanz von betäubender Wirkung, welche von dem indianischen Hanf, *Cannabis Indica*, einer Varietät unseres gewöhnlichen Hanfs herrührt. Sie wird in verschiedenen Formen angewendet. Man sammelt die Spitzen der Pflanze, am besten wenn sie eben angefangen hat Früchte anzusetzen, trocknet und zerreibt sie gröblich. In diesem Zustande wird das Chaschisch für sich oder mit Taback gemischt geraucht. Oder man formt mit Traganth Pastillen daraus, welche gleichfalls auf die Pfeife gelegt werden. Auch bereitet man einen Auszug aus der Pflanze durch Kochen derselben mit Fett (Butter) und

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 bis 1848, S. 1314.

etwas Wasser, welcher allerhand Backwerk zugesetzt wird. Endlich macht man aus dem Chaschich mit Datteln, Feigen und Honig eine Latwerge, zu welcher öfters noch Gewürze hinzugefügt werden und lässt dieselbe mit zuckerhaltigen Substanzen gähren, wodurch berauschende Getränke entstehen.

Das Wirksame des Chaschisch scheint ein Harz zu sein (s. Cannabin). In Mittelasien sammeln die Bauern dieses Harz, welches aus dem Hanf ausschwitzt, indem sie, mit Leder bekleidet, in den Hanffeldern hin und hergehen, wo es dann an ihrem Anzuge hängen bleibt. Sie nennen es Charrus oder Churrus, Tchers; es wird häufig in Nepal und Hindostan gebraucht. Bei den Bewohnern von Südafrika ist das Chaschich unter dem Namen Dakka oder Dejamba bekannt. Der Haschisch wirkt dem Opium ähnlich berauschend, erheiternd, aufregend, doch wirken die verschiedenen Präparate sehr ungleich; grosse Dosen sollen Wirkungen hervorbringen, die der Wasserscheu, dem Delirium tremens und selbst dem Veitstanz ähnlich sind. Den Angaben über seine Wirkung liegen wenig genaue Beobachtungen zu Grunde. *Fe.*

Chathamit wurde von Shepard[1]) ein dem Chloanthit verwandter Kies von Chatham in Connecticut in Nord-Amerika genannt, welcher daselbst im Glimmerschiefer mit Mispickel und Nickelin vorkommt und von Dana zu Smaltit gerechnet wird. Aus den Analysen Shepard's und F. A. Genth's[2]) lässt sich nichts entscheiden, da das Mineral ausser Arsen (um 70 Proc.) wechselnde Mengen von Nickel, Kobalt und Eisen enthält und auf ein Gemenge schliessen lässt, zumal Genth auch etwa 5 Proc. Schwefel fand. *K.*

Chayaver, die Wurzel von *Oldenlandia umbellata;* wird an den Küsten von Coromandel und Malabar gebaut, und dient dort zum Rothfärben auf mit Oel gebeitztem Baumwollenzeugen. Die damit erhaltenen Farben sollen den Krappfarben weder an Schönheit noch an Haltbarkeit nachstehen. Die Wurzel enthält aber viel weniger Farbstoff als Krappwurzel.

Cheirantus. Der Samen von *Ch. annuus* giebt bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches schwefelhaltendes Oel, dessen Bildung durch Wärme oder Alkohol verhindert wird; es hat den Geschmack aber nicht den Geruch von Rettig, ist schwerer als Wasser; es giebt mit Platinchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag (Pless[3]).

Chelerythrin[4]), Chelin, Pyrrhopin, Sanguinarin (Schiel). Organische Salzbase, enthalten in der Wurzel und den unreifen Früchten, weniger in den Blättern des Schöllkrautes (*Chelidonium majus*), in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* und von *Glaucium luteum.* Von Probst entdeckt.

Nach J. Schiel $C_{38}H_{16}NO_8$, richtiger wohl $C_{38}H_{15}NO_8$.

---

[1]) Dana's syst. of mineral, 4 edit T. II, p. 56. — [2]) Ebendas. p. 512.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 40.
[4]) Probst, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 113 bis 131. — Polex, Arch. d. Pharm. Bd. XVI, S. 77 u. Berzelius' Jahresber. Bd. XIX, S. 433. — J. Schiel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 233. — Ders. Sillim.-Dana Amer. Journ. [2.] Vol. XX, p. 220.

Aus den Wurzeln des Schöllkrautes erhielt Probst dieses Alkaloid, indem er dieselben oder auch die zur Darstellung der Chelidonsäure mit kohlensaurem Natron behandelte Pflanze mit Wasser auszog, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert war, den Auszug mit Ammoniak fällte, und den ausgewaschenen und gepressten Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelte, welcher Chelerythrin und Chelidonin und Farbstoff auflöste. Die Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt, und der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende Flüssigkeit fällte man mit Ammoniak, und extrahirte den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem er in gelinder Wärme getrocknet war, mit Aether, welcher Chelerythrin löste, den grössten Theil des Chelidonins aber ungelöst liess. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb eine zähe grünliche Masse zurück, aus der durch Behandeln mit etwas säurehaltigem Wasser das Chelerythrin mit dem durch den Aether ausgezogenen Antheile des Chelidonins ausgezogen wurde, während harzartige Materie zurückblieb. Die rothe salzsaure Lösung verdunstete man in gelinder Wärme zur Trockne, und wusch den Rückstand mit Aether, welcher salzsaures Chelerythrin mit etwas salzsaurem Chelidonin ungelöst liess. Beide trennte man, indem man sie in einer möglichst kleinen Menge kalten Wassers auflöste, wobei Chelidoninsalz ungelöst blieb, die Lösung zur Trockne verdunstete, wieder mit kaltem Wasser behandelt, wobei wieder salzsaures Chelidonin sich ausschied, und dieses Verfahren so oft wiederholte, bis beim Auflösen nichts mehr ungelöst blieb. Dann fällte man aus der Lösung das Chelerythrin durch Ammoniak, und reinigte es durch Auflösen in Aether und Verdunsten.

Polex behandelte zur Darstellung seines Pyrrhopins die Wurzel des Schöllkrautes mit Alkohol, und fällte den beim Abdampfen der Tinctur erhaltenen und in Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Natron. Der getrocknete Niederschlag wieder in Alkohol gelöst, gab beim Verdampfen zuerst Chelidonin, später krystallisirtes Pyrrhopin.

Auf dieselbe Weise kann das Chelerythrin aus dem ausgepressten Saft des Schöllkrautes bereitet werden, allein man erhält dann nur sehr wenig davon. Auch aus der trockenen Wurzel erhält man nur wenig, von 1 Pfund nur wenige Gran.

J. Schiel erhielt diese organische Base nach zwei verschiedenen Methoden. Die eine war die bei seinen späteren nicht mehr veröffentlichten Versuchen schon von Probst befolgte. Die getrocknete gepulverte Wurzel wurde mit Aether erschöpft, in den ätherischen Auszug Salzsäuregas geleitet, das gefällte salzsaure Chelerythrin in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak zersetzt, der Niederschlag nach dem Trocknen in Aether gelöst und die Lösung durch Knochenkohle entfärbt. Man fällte abermals die salzsaure Verbindung durch Salzsäuregas, löste dieselbe in Wasser auf, und schied aus dieser Lösung das Chelerythrin durch Ammoniak ab. Die andere Methode bestand darin, die Wurzel von *Sanguinaria canadensis* oder von *Chelidonium majus* mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszuziehen, die Lösung mit Ammoniak zu fällen, den ausgewaschenen Niederschlag zu lösen, die Lösung mit Thierkohle zu behandeln, und das schwefelsaure Alkaloid aus dieser Lösung durch mit Aether verdünnte Schwefelsäure zu fällen.

Aus den Auflösungen seiner Salze durch Alkalien gefällt, erscheint das Chelerythrin als klumpig käsiger Niederschlag, der bei gelinder Wärme getrocknet sich in ein Pulver verwandelt, welches inhalirt hef-

tig zum Niesen reizt. Bei 65° C. schmilzt es wie ein Harz, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether; aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten derselben in kleinen Krystallwarzen aus, die ätherische Lösung verdunstet hinterlässt es in Gestalt eines harzigen Rückstandes. Die alkoholische Lösung besitzt einen sehr scharfen Geschmack. Die Auflösungen des Chelerythrins in Säuren sind schön roth gefärbt, die Salze sind zum grossen Theile in Alkohol und in Wasser, aber nicht in Aether löslich. Sie besitzen einen scharfen Geschmack und wirken schon in kleinen Dosen giftig. Durch Gallustinctur werden die Salze gefällt, der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Chlorwasserstoff-Chelerythrin bildet rothe Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch concentrirte Salzsäure roth gefällt, der Niederschlag ist in Wasser löslich. Platinchlorid fällt die Lösungen orange.

Schwefelsaures Chelerythrin krystallisirt schwierig, seine Lösungsverhältnisse sind dieselben wie die des salzsauren Salzes.

Phosphorsaures Chelerythrin krystallisirt leichter und ist ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich, ebenso essigsaures und chelidonsaures Chelerythrin.

Wenn man den ausgepressten Saft des Schöllkrautes zum Sieden erhitzt, so verliert er seine Schärfe; dies scheint davon herzurühren, dass das Chelerythrin mit einer im Schöllkraut enthaltenen, in Ammoniak mit brauner Farbe löslichen Materie von sauren Eigenschaften sich verbindet, welche Verbindung wie ein Harz sich auflöst und aus ihrer Lösung in Säuren durch Alkalien unverändert gefällt wird.

G.-B.

Chelidinsäure nennt Berzelius die wasserfreie Chelidonsäure von Lerch ($C_{14}H_2O_{10}$) wie sie in den wasserfreien chelidonsauren Salzen enthalten ist (s. S. 952).

Chelidonin. Organische Base. Formel nach Will[1]): $C_{40}H_{20}N_3O_6$, wahrscheinlich $C_{40}H_{21}N_3O_6$, oder $C_{40}H_{19}N_3O_6$. Diese Base findet sich in der Schöllkrautpflanze (*Chelidonium majus*); Godefroy[2]) hatte sie schon früher (1824) ganz unrein erhalten; Probst[3]) hat sie dann (1838) zuerst rein dargestellt und untersucht; fast gleichzeitig mit ihm hatten Reuling[4]) und Polex[5]) diesen Körper erhalten aber nicht so rein.

Zur Darstellung des Chelidonins bedient man sich am besten der Wurzel des Schöllkrauts, worin es in grösserer Menge als in den Blättern enthalten ist. Man extrahirt die frische oder getrocknete Wurzel mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugemischt worden, fällt den Auszug mit Ammoniak und löst den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser in schwefelsäurehaltigem Alkohol, wobei die durch das Ammoniak mit niedergeschlagenen Erden und Erdsalze zurückbleiben. Die weingeistige Lösung wird mit Wasser vermischt, und dann der Alkohol davon abdestillirt. Die rückständige nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, der

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 113. — [2]) Journ. de pharm. Decbr. 1824; Magaz. f. Pharm. Bd. IX, S. 274. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 223. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 131. — [5]) Archiv d. Pharm. Bd. XVI, S. 77.

sich ausscheidende Niederschlag möglichst rasch ausgewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und dann mit Aether behandelt; der Aether zieht daraus das Chelerythrin mit einem Antheil Chelidonin aus, während die grössere Menge des letzteren in dem ungelösten Rückstand bleibt. Letzterer wird nun in einer möglichst geringen Menge Wasser mit Zusatz von etwas Schwefelsäure aufgelöst, und der Lösung das doppelte Volumen concentrirter Salzsäure zugemischt, worauf nach einiger Zeit salzsaures Chelidonin als körnig krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet. Wenn sich die Menge desselben nicht mehr vergrössert, wird er von der Flüssigkeit getrennt, mit wenigem kalten Wasser ausgewaschen und zur Ausziehung der Salzsäure mit Ammoniak digerirt; dann löst man ihn wieder in etwas mit Schwefelsäure versetztem Wasser auf, und unterwirft ihn zu vollkommener Reinigung mehrmals derselben Behandlung mit Salzsäure und Ammoniak, wodurch er fast vollkommen farblos wird.

Nach dem Auswaschen wird er nun in starkem siedenden Alkohol oder, da er eine beträchtliche Menge desselben zur Lösung erfordert, in concentrirter Essigsäure aufgelöst, worauf nach dem Erkalten und beim Verdunsten der Auflösung reines Chelidonin auskrystallisirt (Probst).

Durch ein ganz gleiches Verfahren kann das Chelidonin aus dem nach dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron bei der Darstellung der Chelidonsäure gebliebenen Rückstande bereitet werden. Auch aus dem ausgepressten Saft des frischen Krautes kann es, wiewohl weniger vortheilhaft, dargestellt werden. Man fällt den Saft mit Ammoniak und zieht den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus; dieses muss so rasch wie möglich geschehen, weil der Niederschlag unter Verbreitung eines bockartigen Geruchs sich bald zu zersetzen anfängt. Die fernere Behandlung ist dann der oben angegebenen gleich (Probst).

Reuling zieht die Wurzeln mit Weingeist aus, behandelt das Extract mit wässeriger Schwefelsäure, versetzt dann mit schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Alkali; der Niederschlag wird dann wieder mit Alkohol ausgezogen, mit Thierkohle behandelt, dann die Behandlung mit wässeriger Schwefelsäure und Fällen mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz von schwefelsaurem Natron wiederholt. Zuletzt wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit verdünnter Säure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Das Product ist ein weisses amorphes Pulver und enthält wohl etwas Chelerythrin beigemengt.

Das reine Chelidonin krystallisirt aus seinen Auflösungen in farblosen glasglänzenden Tafeln, zuweilen in Nadeln oder Prismen. Am schönsten krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in wässrigem Alkohol; aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet es einen voluminösen käsigen nach und nach körnig krystallinisch werdenden Niederschlag; nach dem Trocknen ist es ein zartes weisses Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol, in Aether, in ätherischen und fetten Oelen; seine Lösungen schmecken stark und rein bitter; sie reagiren alkalisch.

Das an der Luft getrocknete Chelidonin enthält 4,82 Proc. oder 2 Aeq. Wasser, welches schon bei 100° C. vollständig weggeht (Will). Beim Erhitzen schmilzt es zu einem farblosen Liquidum. Mit Wasser

gekocht soll es sich verflüchtigen (Reuling); für sich erhitzt wird es zersetzt. Beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt und gelöst, die concentrirte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne Chelidonin abzuscheiden. Weder Salzsäure noch Chlor sollen es zersetzen; concentrirte Salpetersäure löst es mit rothgelber, Schwefelsäure mit karmoisinrother bald ins Schwarze übergehender Farbe (Reuling).

5 Gran schwefelsaures Chelidonin innerlich genommen zeigten keinerlei Wirkung, auch auf ein Kaninchen wirkten 6 Gran des Salzes nicht; die giftige Wirkung des Schöllkrauts ist durch das Chelerythrin bedingt (Probst).

Das Chelidonin gehört zu den schwächeren Salzbasen. Seine Salze zeigen einen bitteren Geschmack, sind durchgehends krystallisirbar und löslich in Wasser, von saurer Reaction, die Salze mit farblosen Säuren sind ungefärbt; sie lösen sich schwierig in Alkohol und sind unlöslich in reinem Aether. Die Salze mit schwächeren flüchtigen Säuren werden schon beim Verdunsten ihrer Lösungen zersetzt, so dass freies Chelidonin zurückbleibt. Durch thierische Kohle wird es aus seinen Salzlösungen niedergeschlagen. Alkalien und Gerbstoff fällen die Lösungen der Salze, Jodtinctur giebt einen kermesbraunen Niederschlag.

Chlorwasserstoff-Chelidonin bildet sich beim Auflösen der Base in sehr verdünnter Salzsäure, es krystallisirt in feinen Krystallnadeln, reagirt sauer, schmeckt bitter, und ist in 325 Thln. Wasser von 18° C. löslich. Die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen schön gelben Niederschlag, der später körnig wird: $C_{40}H_{21}N_3O_6 . HCl + PtCl_2$.

Essigsaures Chelidonin bildet sich durch Lösen der Base in Essigsäure oder durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Chelidonin und essigsaurem Baryt; es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, und trocknet an der Luft zu einer gummiartigen Masse ein; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich etwas freies Chelidonin ab.

Phosphorsaures Chelidonin bildet sich beim Lösen der Base in verdünnter Phosphorsäure, Verdunsten, Wegnehmen der freien Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und Verdunstenlassen. Das Salz krystallisirt leicht, es ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, und schmilzt beim Erhitzen ehe es sich zersetzt.

Salpetersaures Chelidonin wird durch Lösen der Base in verdünnter wässeriger Säure und Verdunsten in ansehnlichen Krystallen erhalten, und scheidet sich aus der Lösung von phosphorsaurem oder schwefelsaurem Chelidonin auf Zusatz verdünnter Salpetersäure ab. Es ist in Wasser schwer löslich.

Schwefelsaures Chelidonin wird durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure erhalten und wie das phosphorsaure Salz mit Aether gereinigt, und dann aus Alkohol durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt; in warmer Luft trocknet die Lösung zu einer gummiartigen allmälig brüchig werdenden Masse ein; die trockene Verbindung ist luftbeständig, leicht in Wasser und Alkohol löslich, sie schmilzt bei 50° bis 60° C. ohne sich zu zersetzen. *Fe.*

Chelidoninsäure. Eine der Bernsteinsäure jedenfalls sehr ähnliche Säure aus *Chelidonium majus*; (1860) von Zwenger dar-

gestellt: Formel $3\,HO\,.\,C_{14}H_8O_{10}$. Sie findet sich in der genannten Pflanze neben Chelidonsäure [1]).

Die Abkochung der in der Blüthezeit mit Wurzel gesammelten Pflanze wird mit Essigsäure angesäuert, mit Bleizucker gefällt und die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; der beim Abdampfen des Filtrats bleibende Rückstand wird mit kochendem Aether ausgezogen; aus dem Filtrate krystallisirt beim Verdampfen unreine Chelidoninsäure, die dann zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wird; das blendend weisse Sublimat giebt, aus Wasser oder Aether krystallisirt, farblose harte wasserfreie klinorhombische Krystalle, die sauer schmecken, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen; die Säure zeigt nach dem Erwärmen einen schwachen aromatischen Geruch, sie schmilzt bei 195°C. zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt, sie sublimirt leicht, die Dämpfe erregen Husten. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Die Chelidoninsäure ist eine starke Säure, sie löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung, zersetzt die kohlensauren Salze; die freie Säure fällt nicht das neutrale, aber leicht das basische Bleisalz; der weisse schwere krystallinische Niederschlag ist $3\,PbO\,.\,C_{14}H_8O_{10}$, er ist in freien Säuren und in überschüssigem Bleiessig löslich. Die freie Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag [2]) *Fe.*

Chelidonium majus, Schöllkraut, eine zu den Papaveraceen gehörende Pflanze, die besonders von Godefroy [3]), Polex [4]) und Reuling [5]), am vollständigsten von Probst [6]) untersucht ist. Sie enthält, nach Letzterem, in Kraut und Wurzel Chelidonsäure, unter Umständen Aepfelsäure (s. folgd. Artikel u. unten Anmerkung [1]); eine Base, das Chelidonin, in allen Theilen der Pflanze, besonders in der Wurzel; eine andere Base, das Chelerythrin, im gelben Milchsaft der Wurzel und der unreifen Früchte, weniger im Kraut; und einen Farbstoff, das Chelidoxanthin, in Wurzel Kraut und Blüthe. Polex führt neben Citronsäure eine schwache Base, das Pyrrhopin, an, wahrscheinlich identisch mit Probst's Chelerythrin. Nach Zwenger enthält das Kraut noch eine eigenthümliche Säure, Chelidoninsäure (s. d. Art.). Nach Rüling [7]) gab die Pflanze 6,85 Proc. Asche, und darin in 100 Thln.:

Kali	33,1	Phosphorsäure	15,1
Chlorkalium	3,4	Schwefelsäure	2,2
Kalk	23,4	Kohlensäure	14,2
Magnesia	5,0	Kieselsäure	1,4
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,8		

Fe.

Chelidonsäure [8]). Eine stickstofffreie starke organische Säure; von Probst (1837) in den Wurzeln und namentlich im Kraut

---

[1]) Engelhardt und Reinsch erhielten eine solche Säure nicht; Ersterer fand Aepfelsäure (Zeitschrift von Erlenmeyer und Lewinstein 1860, Bd. III, S. 67), Letzterer im gegohrnen Kraut Bernsteinsäure (Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIV, S. 34).

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 350. — [3]) Journ. de pharm. (1824) T. X, p. 635. — [4]) Archiv d. Pharm. Bd. XVI, S. 77. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 131. — [6]) Ebendas. S. 113. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 29. — [8]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 116 u.

des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*) aufgefunden; von Lerch näher untersucht. Formel der trockenen Säure: $C_{14}H_5O_{13}$ oder $3HO.C_{14}H_2O_{10}$; krystallisirt ist die Säure $C_{14}H_5O_{13} + HO$. Die Chelidonsäure zeigt einige Aehnlichkeit mit der im Mohn vorkommenden Mekonsäure; beide Pflanzen gehören der Familie der Papaveraceen an.

Die Chelidonsäure findet sich in dem Saft des Schöllkrauts neben Aepfelsäure; der Saft von jungem Schöllkraut enthält nur Spuren Chelidonsäure, dagegen vorwaltend Aepfelsäure, so dass diese letztere daraus in grösserer Menge dargestellt werden kann. Während der Blüthezeit ist das Kraut am reichsten an Chelidonsäure, welche sich darin an Chelidonin und Chelerythrin und an Kalk gebunden findet.

Der Saft des Chelidoniums wird zuerst durch Aufkochen coagulirt, dann filtrirt und mit etwas Salpetersäure angesäuert, und darauf mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Der krystallinische Niederschlag ist chelidonsaures Bleioxyd; der Zusatz der Salpetersäure dient dazu, um das äpfelsaure Bleioxyd in Auflösung zu halten; bei Zusatz einer nicht hinreichenden Menge Salpetersäure ist der Niederschlag weniger krystallinisch und voluminöser; er enthält dann äpfelsaures Bleioxyd beigemengt, welches später abgeschieden werden kann. War zuviel Salpetersäure hinzugesetzt, so bleibt auch ein Theil oder selbst die ganze Menge des chelidonsauren Salzes in Lösung; auch ein Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd löst einen Theil des Niederschlags wieder, und es ist daher ein Ueberschuss beider zu vermeiden.

Der Niederschlag enthält die Säure an Bleioxyd und Kalk gebunden, überdies noch einen Farbstoff; er wird mit Wasser etwas abgewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wozu der Gasstrom mehrere Tage lang durchgehen muss; die saure Lösung wird dann mit Kreide neutralisirt, abgedampft und filtrirt, wobei ein Theil des Farbstoffs mit der überschüssigen Kreide zurückbleibt, während beim Erkalten fast farbloser chelidonsaurer Kalk auskrystallisirt. Das Kalksalz kann auch aus dem Bleiniederschlag durch Digestion mit einer Lösung von Schwefelcalcium erhalten werden. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Kalksalz wird in 6 Theilen Wasser gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; mit dem kohlensauren Kalk schlägt sich wieder viel Farbstoff nieder; das abfiltrirte chelidonsaure Ammoniak wird stark abgedampft, und die sehr concentrirte Lösung mit dem doppelten Volumen etwas verdünnter Salzsäure versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gesteht, welcher abgepresst und mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Die erforderliche Menge der Salpetersäure wechselt bei verschiedenem Kraut nach der Menge der darin enthaltenen Säure (Lerch); auf 1000 Grm. Saft werden etwa 4 Grm. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht erfordert (Hutstein).

Probst zieht das frische oder getrocknete Schöllkraut mit ganz verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron aus (um Chelidonin und Chelerythrin abzuscheiden), übersättigt mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Bleioxyd unter Vermeidung eines Ueberschusses. Der Niederschlag wird einige Mal mit kaltem Wasser unter Zusatz von

---

Bd. LVII, S. 273; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 180; Pharm. Centralbl. 1846, S. 449 u. 465; 1851, S. 400.

wenig Salpetersäure macerirt, der gereinigte Niederschlag durch Schwefelnatrium zersetzt, die ganze Masse mit Thierkohle behandelt, das Filtrat nach Zersetzung des freien Schwefelnatriums abgedampft und dann mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich unreine Chelidonsäure abscheidet.

Die Chelidonsäure krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung in feinen kurzen zusammengefilzten farblosen Nadeln, $C_{14}H_5O_{13} + HO$, beim freiwilligen Verdampfen ihrer Lösung in ziemlich langen seideglänzenden Nadeln, $C_{14}H_5O_{13} + 2HO$. Die Krystalle verwittern an der Luft, besonders in trockener; bei 100° C. getrocknet enthalten sie $2HO.C_{14}H_2O_{10}$, indem ausser dem Krystallwasser noch 1 Aeq. basisches Wasser fortgeht (Lerch). Die Säure ist geruchlos, hat einen scharf sauren Geschmack, löst sich bei 8° C. in 166 Theilen Wasser, bei 100° C. in 26 Theilen; von Alkohol von 80 Proc. braucht sie bei 22° C. über 700 Theile zur Lösung. Bei 100° C. getrocknet, verliert sie bis 150° C. erhitzt noch $^1/_2$ Aeq. Wasser, bei 220° C. fängt sie an sich zu zersetzen, wird weich und färbt sich grauschwarz, unter Entwickelung von Kohlensäure; der Rückstand enthält eine neue aus Wasser in harten Krusten krystallisirbare Säure. An der Luft erhitzt brennt die Chelidonsäure mit einer schwachen Verpuffung ab. Sie löst sich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung und in nicht grösserer Menge als in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure ohne Veränderung; beim Erwärmen damit erleidet sie Zersetzung, und die Lösung färbt sich erst gelblich, beim Sieden purpurroth; bei fortgesetztem Kochen bildet sich schweflige Säure, und die vorher rothe Farbe verschwindet. Salpetersäurehydrat zeigt kaum Einwirkung auf Chelidonsäure; etwas verdünnte Salpetersäure oxydirt sie langsam, unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure, ohne dass sich dabei Oxalsäure zu bilden scheint. — Beim längeren Kochen der Chelidonsäure mit überschüssiger starker Kalilösung wird sie zersetzt unter Bildung von oxalsaurem Kali. *Fe.*

Chelidonsaure Salze. Die Chelidonsäure ist eine starke Säure, löst Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff, verbindet sich mit den Basen und zersetzt viele Salze, nimmt Kalk und Bleioxyd selbst aus ihren schwefelsauren Salzen auf; ihre Salze sind meist ungefärbt. Die Säure ist eine dreibasische Säure, und bildet analog der Phosphorsäure drei Reihen von Salzen[1]): neutrale Salze, sogenannte dreibasische: $3RO.C_{14}H_2O_{10}$ oder $R_2O_3.C_{14}H_2O_{10}$; anderthalbsaure Salze, sogenannte zweibasische Salze: $2RO.HO.C_{14}H_2O_{10}$, und dreifachsaure Salze, sogenannte einbasische: $RO.2HO.C_{14}H_2O_{10}$. Berzelius nimmt nur zwei Reihen Salze an, die nach ihm neutrale, $2RO.C_{14}H_3O_{11}$, und zweifachsaure sind: $RO.HO.C_{14}H_3O_{11}$; während nach Lerch die wasserfreie Säure in den Salzen $C_{14}H_2O_{10}$ ist, nimmt Berzelius sie nämlich zu $C_{14}H_3O_{11}$; er betrachtet die in den neutralen Salzen $3RO.C_{14}H_2O_{10}$, so wie in einigen bei höherer Temperatur getrockneten sauren Salzen enthaltene Verbindung $C_{14}H_2O_{10}$ als eine neue Säure, die er Chelidinsäure nennt, welche durch Aufnahme von

[1]) Die Bezeichnung der neutralen und sauren Salze nach der Angabe der Aequivalente von Metalloxyd als dreibasische, zweibasische und einbasische ist unzweifelhaft unrichtig.

Wasser leicht wieder in Chelidonsäure übergeht, ähnlich wie nach ihm die Aconitsäure in Citronsäure.

Die Chelidonsäure in verdünnter wässeriger Lösung mit kohlensauren Salzen zusammengebracht, bildet hauptsächlich anderthalbsaure Salze; bei Anwendung von reinen Alkalien und alkalischen Erden so wie bei concentrirten Lösungen von kohlensauren Alkalien, besonders in der Siedhitze, bilden sich leicht neutrale Salze. Die sauren Salze enthalten meist Krystallwasser, welches erst vollständig bei 150° C. fortgeht; bei 200° C. oder darüber verlieren manche dieser Salze auch das eine Aequivalent basisches Wasser, welches sie noch enthalten; beim Zusammenbringen mit Wasser nehmen sie es sogleich wieder auf. Sie sind in Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Durch Behandeln der sauren chelidonsauren Salze mit Ammoniak oder reinem Alkali entsteht leicht neutrales Salz; die unlöslichen neutralen Salze enthalten zuweilen zwei verschiedene Basen; sie entstehen auch durch Fällung mit saurem chelidonsauren Alkali nach Zusatz von Ammoniak. Die ungefärbten Basen geben mit Chelidonsäure schön citronengelb gefärbte neutrale Salze, die der Alkalien sind in Wasser löslich und krystallisiren, die der übrigen Metalloxyde sind schwer löslich oder unlöslich. Diese Salze verlieren ihr Krystallwasser vollständig meist erst über 100° C.

Bei Zusatz von Säuren, oft selbst schon durch Umkrystallisiren, gehen die neutralen Salze, unter Abscheidung eines Atoms Metalloxyd, in anderthalbsaure Salze $2RO . HO . C_{14}H_2O_{10}$ über; bei Zusatz von etwas mehr Säure bilden sich dann oft dreifachsaure Salze: $RO . 2HO . C_{14}H_2O_{10}$; bei weiterem Zusatz von Säure bilden sich auch leicht übersaure Salze, welche auf 1 Atom Metalloxyd, RO, 2 Atome Chelidonsäure enthalten mit 5 Aeq. basischem Wasser, also Verbindungen von saurem Salz mit Säurehydrat. Diese letzteren Salze erhält man auch beim Umkrystallisiren der dreifachsauren Salze, indem gleichzeitig anderthalbsaures Salz sich abscheidet. Die sauren Salze sind meist ungefärbt, verlieren ihr Krystallwasser nicht vollständig bei 100° C. und lösen sich in Wasser.

Chelidonsaures Ammoniumoxyd, anderthalbsaures, $\left.\begin{matrix}2NH_4O\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 3HO$. Eine heisse Lösung von chelidonsaurem Kalk wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt, und die Flüssigkeit filtrirt. Aus der concentrirten Salzlösung schiesst das Ammoniaksalz in blendend weissen seideglänzenden prismatischen Nadeln an; beim freiwilligen Verdampfen der Salzlösung wird es als ein Gewebe von langen sehr feinen Nadeln erhalten, welches nach dem Abtropfen der Mutterlauge in Gestalt eines Büschels der feinsten silberweissen Haare zurückbleibt. Es löst sich in Wasser, beim wiederholten raschen Abdampfen verliert die Lösung Ammoniak. Das krystallisirte Salz verliert bei 100° C. 3 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. basisches Wasser; wasserfreies zweibasisch-chelidonsaures Ammoniak, $2NH_4O . C_{14}H_2O_{10}$, bleibt zurück; bei 160° C. schmilzt dasselbe; es entwickelt sich dabei kohlensaures Ammoniak, und im Rückstand findet sich eine neue nicht näher untersuchte Säure.

Chelidonsaurer Baryt. 1) Neutrales Salz: $3BaO . C_{14}H_2O_{10} + 5HO$. Eine Lösung von anderthalbsaurem Barytsalz wird mit Ammoniak versetzt bis zur Bildung eines Niederschlags, oder man giebt zu einer farblosen Lösung von anderthalbsaurem chelidonsauren Kalk

Ammoniak, bis sich dieselbe gelb färbt, fällt sie darauf mit Chlorbarium und wäscht den Niederschlag schnell aus. Dieser bildet ein citronengelbes Pulver, welches sich kaum in Wasser und nicht in Weingeist löst. Das Krystallwasser geht bei 100° C. nicht fort; das Salz erleidet an der Luft keine Veränderung und zieht keine Kohlensäure an.

2) Anderthalbsaures Salz: $\left.\begin{matrix} 2\,BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + HO$. Um dieses Salz darzustellen, wird die Säure mit reinem Barytwasser neutralisirt, wobei es sich krystallinisch abscheidet; man erhält es auch durch Vermischen einer concentrirten Lösung von anderthalbsaurem chelidonsauren Kalk mit Chlorbarium. Der chelidonsaure Baryt ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich schwierig in kaltem wie in heissem Wasser löst; es verliert bei 100° C. noch kein Krystallwasser.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix} BaO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO . C_{14}H_2O_{10} + 2\,HO$. Dieses Salz bildet sich beim Lösen des anderthalbsauren Salzes in heisser Salzsäure; es krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, das bei 100° C. nicht entweicht.

Chelidonsaures Bleioxyd. 1) Neutrales Salz: $3\,PbO . C_{14}H_2O_{10} + 2\,HO$. Das weisslichgelbe Wasser enthaltende Salz entsteht durch Fällen einer kalten Auflösung von anderthalbsaurem Kalksalz mit Bleiessig. Wasserfreies neutrales Bleisalz bildet sich beim Fällen der heissen Kalksalzlösung mit Bleiessig, oder bei Behandlung des anderthalbsauren Bleisalzes mit Ammoniak. Es ist ein amorphes citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser; beim Auswaschen damit wird ihm leicht ein Theil der Säure entzogen und es bildet sich dann ein überbasisches Salz, $3\,PbO . C_{14}H_2O_{10} + 3\,PbO$, es entsteht auch beim Fällen des mit Ammoniak versetzten Kalksalzes mit Bleiessig. Das Salz ist orangegelb, zieht an der Luft leicht Kohlensäure an.

2) Anderthalbsaures Salz: $\left.\begin{matrix} 2\,PbO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + HO$. Beim Vermischen der verdünnten Lösungen von anderthalbsaurem Alkalisalz mit salpetersaurem Bleioxyd erhält man eine reichliche Menge dieses Bleisalzes, welches sich in Form stark glänzender kleiner Krystallschüppchen oder in glänzenden Nadeln abscheidet. Das Salz entsteht auch beim Fällen aus dem Kalksalz, nur muss dieses zum Bleisalz und nicht bis zum vollständigen Ausfällen desselben gesetzt sein, weil sich sonst ein Bleioxyd-Kalksalz niederschlägt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Salpetersäure, ist aber in stärkerer Salpetersäure, so wie in überschüssigem essigsauren oder salpetersaurem Bleioxyd löslich. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es unter Abscheidung der Säure oder Bildung eines sauren Salzes zersetzt; beim Kochen mit Alkali geht dasselbe in neutrales gelbes Salz über.

Das krystallisirte Salz verliert erst über 100° C. 1 Aeq. Krystallwasser; bei 200° C. entweicht auch das 1 Aeq. basischen Wassers und es bleibt dann wasserfreies zweibasich-chelidonsaures Bleioxyd zurück: $2\,PbO . C_{14}H_2O_{10}$.

Chelidonsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . C_{14}H_2O_{10}$. Diese Verbindung wird durch Fällen von anderthalbsaurem Natronsalz mit nicht überschüssigem Eisenchlorid erhalten. Der Niederschlag ist schmutziggelb wenig ins Röthliche ziehend; trocken verändert er sein Gewicht

nicht bei 100° C., bei höherer Temperatur lässt das Salz sich entzünden und verbrennt mit Funkensprühen. Das Eisensalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Salzsäure wie in Eisenchlorid. Die Lösung ist klar und lichtgelb; beim Stehen wird sie nach und nach dunkelbraunschwarz und undurchsichtig, unter Bildung von Eisenoxydul-Oxydsalz; nach und nach färbt sich dann die Lösung wieder hellgelb, indem sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wieder Oxyd bildet; die Chelidonsäure ist aber verschwunden und in eine neue sauerstoffreichere nicht näher untersuchte Säure verwandelt.

Chelidonsaures Eisenoxydul. Die Chelidonsäure löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung; es entsteht chelidonsaures Eisenoxydul, welches sich in der Lösung aber schnell auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt.

Chelidonsaures Kali. Eine Lösung von Chelidonsäure mit kohlensaurem Kali vorsichtig neutralisirt, giebt beim Abdampfen weisses anderthalbsaures Salz, welches in feinen Nadeln krystallisirt und leicht löslich ist. Wird die concentrirte wässerige Lösung des anderthalbsauren Salzes mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali versetzt, so scheiden sich bernsteingelbe Krystalle von neutralem Salz ab, denen durch Auswaschen mit warmem Alkohol das freie Kali entzogen wird; in wenig kochendem Wasser gelöst krystallisirt das dunkelgelbe Salz; es reagirt neutral, verwittert zuerst an der Luft, zerfällt aber dann unter Anziehung von Kohlensäure in weisses anderthalbsaures Salz und kohlensaures Kali, und reagirt nun alkalisch. Mit überschüssigem Alkali gekocht, wird die Säure selbst zerlegt und Oxalsäure gebildet.

Chelidonsaures Kali mit chelidonsaurem Kalk, bildet sich, wenn eine concentrirte Lösung von anderthalbsaurem chelidonsauren Kalk mit einer concentrirten Lösung von genau 2 Aeq. kohlensaurem Kali versetzt wird; es fällt dadurch nicht aller Kalk nieder; man erhält ein neutrales Salz, welches 2 Aeq. Kali neben 1 Aeq. Kalk enthält.

Chelidonsaurer Kalk. 1) Neutrales Salz: $3\,CaO . C_{14}H_2O_{10} + 5\,HO$. Das anderthalbsaure Kalksalz wird beim Kochen mit Ammoniak, ohne Veränderung seiner Form, in gelbes neutrales Salz verwandelt. Versetzt man eine Auflösung von anderthalbsaurem Kalksalz mit Kalkwasser, so reagirt die unveränderte Flüssigkeit alkalisch; wird die Lösung gekocht, so bildet sich ein gelber Niederschlag von neutralem Salz, und die Flüssigkeit reagirt neutral, wenn nicht überschüssiges Kalkwasser zugesetzt war.

Das neutrale Kalksalz ist ein amorphes gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop die Form von Stärkekügelchen zeigt und sich wie Stärke anfühlt. Es ist schwerlöslich in Wasser und unlöslich in Weingeist; Säuren entziehen ihm Kalk; dieses Salz ist nur schwierig frei von kohlensaurem Kalk darzustellen.

2) Anderthalbsaures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 5\,HO$. Dieses Salz findet sich in dem Schöllkraut gebildet und wird erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt aus der Lösung in weissen seideglänzenden nadelförmigen Prismen, welche nicht an der Luft verwittern; erst bei 150° C. geht das Krystallwasser fort. Das Salz löst sich leicht in heissem, aber wenig in kaltem Was-

ser; in reinem Weingeist ist es unlöslich, in wässerigem löst es sich schwierig; durch Säuren wird es zersetzt unter Abscheidung von Chelidonsäure; Salpetersäure zerstört die Säure selbst. Alkalien verwandeln das Salz in gelbes neutrales Kalksalz.

Das bei 150⁰ C. getrocknete Kalksalz ist $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10}$; bei 200⁰ C. getrocknet, geht das basische Wasser fort und es bleibt wasserfreies zweibasisches Salz, $2\,CaO.C_{14}H_2O_{10}$, zurück.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO.C_{14}H_2O_{10} + 2\,HO$.

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen des anderthalbsauren Salzes in heisser Salzsäure; es krystallisirt in feinen Nadeln, ist beständig, denn durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Salzsäure wird nur schwierig noch Kalk abgeschieden.

Chelidonsaures Kupferoxyd bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von anderthalbsaurem-chelidonsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd; das Salz krystallisirt in grasgrünen Prismen und ist in Wasser sehr wenig löslich.

Chelidonsaure Magnesia bildet sich beim Sättigen der Säure mit Magnesia; krystallisirt in Nadeln, welche an der Luft verwittern; löst sich leichter als Kalk- und Barytsalz in Wasser, von dem es bei 16⁰ C. etwa 80 Theile zur Lösung gebraucht.

Chelidonsaures Natron. 1) Anderthalbsaures Salz, $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + 7\,HO$, bildet sich beim Sättigen einer verdünnten Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron in der Kälte, oder beim Fällen einer verdünnten Lösung von anderthalbsaurem Kalksalz mit nicht überschüssigem kohlensauren Natron. Das Salz krystallisirt schwierig in farblosen seideglänzenden prismatischen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser (in etwa 15 Wasser, nach Probst), verwittert an der Luft, verliert bei 100⁰ C. 5 Aeq., bei 150⁰ C. die letzten 2 Aeq. Krystallwasser.

Beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Alkali bildet sich gelbes neutrales Salz; beim Auflösen in heisser Salzsäure wird Natron entzogen und man erhält ein krystallisirbares saures Natronsalz: $\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO.C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO$.

Wird das anderthalbsaure Salz in Lösung mit freier Chelidonsäure versetzt, so krystallisirt dreifachsaures chelidonsaures Natron in feinen Nadeln; seine Zusammensetzung ist: $\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO$.

Chelidonsaures Silberoxyd. 1) Neutrales Salz: $3\,AgO.C_{14}H_2O_{10}$. Das Silbersalz bildet sich, wenn eine nicht zu heisse Lösung von dreibasischem Kalksalz oder von mit Ammoniak versetztem anderthalbsauren Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. Der Niederschlag ist citronengelb, zersetzt sich schon beim Auswaschen und hat dann eine schmutzig grünliche Farbe; beim Trocknen über Schwefelsäure wird er gelbbraun. Beim Kochen zersetzt sich der Niederschlag sehr rasch.

2) Anderthalbsaures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,AgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10}$. Chelidonsäure löst Silberoxyd auf und bildet dann dieses Salz; leichter wird es erhal-

ten, wenn das entsprechende chelidonsaure Alkali oder auch das Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag in kochendem Wasser gelöst und daraus krystallisirt wird. Das Silbersalz bildet lange ungefärbte seideglänzende Nadeln, die in Wasser, Ammoniak oder Salpetersäure löslich, in Alkohol unlöslich sind. Beim Kochen mit Salpetersäure werden sie zersetzt. Das Salz lässt sich bei 120° bis 130° C. trocknen, ohne sich zu schwärzen und ohne Gewichtsverlust; bei 140° bis 150° C. zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung.

Chelidonsaurer Silberoxyd-Kalk: $\left.\begin{matrix}2\,AgO\\CaO\end{matrix}\right\}.\,C_{14}H_2O_{10}$. Um dieses Salz darzustellen, wird eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit concentrirter Lösung von anderthalbsaurem mit Ammoniak versetztem Kalksalz gemischt.

Der Niederschlag ist gelb, aber heller als das dreibasische Silbersalz; es zersetzt sich nicht so leicht wie dieses, und lässt sich ohne Veränderung trocknen; bei längerem Kochen mit Wasser erleidet es eine Zersetzung. Das Salz entsteht nur bei Anwendung concentrirter Lösungen.

Chelidonsaurer Strontian ist ein in Wasser lösliches, aus seiner Lösung leicht krystallisirendes Salz; getrocknet löst es sich in 224 Thln. Wasser von 16° C.

Chelidonsaures Zinkoxyd krystallisirt in Nadeln und ist in 146 Thln. Wasser von 16° C. löslich.

Die Chromoxyd- und Antimonoxydsalze werden durch chelidonsaure Salze gefällt. *Fe.*

Chelidoxanthin.

Eigenthümlicher indifferenter Stoff, enthalten in allen Theilen des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*). Entdeckt von Probst[1]).

Um das Chelidoxanthin darzustellen, wird der mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelte Rückstand von der Bereitung des Chelidonins und Chelerythrins mit kochendem Wasser ausgezogen, so lange dasselbe sich noch gelb färbt, der wässerige Auszug mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und filtrirt. In der filtrirten Flüssigkeit wird noch mehr essigsaures Blei aufgelöst und nun Schwefelwasserstoff hineingeleitet; mit dem gebildeten Schwefelblei wird dann das Chelidoxanthin niedergeschlagen, man wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, welches, so lange es noch sauer ist, farblos abfliesst und kein Chelidoxanthin auflöst; aber nachdem die Säure ausgewaschen worden, eine gelbe Farbe und bitteren Geschmack annimmt. Sobald dieses eintritt, hört man mit dem ferneren Auswaschen auf, und kocht dann den Niederschlag mit Wasser aus, so lange sich dasselbe noch stark gelb färbt. Die wässerigen Lösungen verdampft man zur Trockne, digerirt den Rückstand nach einander erst mit Ammoniak, und dann mit Aether, und erschöpft ihn sodann mit wasserfreiem Alkohol, wobei ein braunes in wasserhaltigem Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt. Der durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und endlich mit Aether ausgewaschen, worauf reines Chelidoxanthin zurückbleibt, welches man in siedendem Wasser auflöst und durch langsames Verdunsten der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 128.

Lösung krystallisirt bekommt. Auf dieselbe Weise kann es aus dem ausgepressten Saft der frischen Pflanze dargestellt werden. Von 1 Pfund trockener Wurzel bekommt man nur einige Gran.

Das Chelidoxanthin ist schwierig krystallisirbar in gelben kurzen Nadeln; meistens stellt es eine gelbe bröcklige Masse dar. Es hat einen intensiv bittern Geschmack, ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sowie in Alkohol äusserst schwer löslich; von siedendem Wasser so wie von wasserhaltigem Weingeist wird es leichter gelöst; ist unlöslich in Aether. Seine Lösungen besitzen selbst bei grosser Verdünnung eine intensiv gelbe Farbe, die durch Alkalien und Säuren keine Veränderung erleidet. Die wässerige Lösung wird durch Galläpfeltinctur gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es unter Gasentwickelung eine gelbbraune, nach dem Verdünnen mit Wasser gelbe Lösung, die mit Ammoniak unter Verdunkelung der Farbe einen Niederschlag giebt, und durch Kali in der Kälte nicht verändert wird. Das Verhalten des Chelidoxanthins in höherer Temperatur ist nicht angegeben. *Fe.*

Chelin, syn. Chelerythrin.

Chelmsfordit von Chelmsford in Nordamerika, von Cleaveland als eigene Species aufgestellt, wird gegenwärtig für eine Abänderung des Wernerit gehalten, wofür auch die Gestalt spricht.

Chelonin heisst ein in Nord-Amerika gebräuchliches aus *Chelone glabra* dargestelltes Arzneimittel, ein festes dunkles Pulver von scharfem Geschmack [1]).

Chemie, ehemals Scheidekunst, lat. *Chemia*, französisch *Chimie*, englisch *Chemistry* (veraltet *Chymia*, *Chymie*, *Chymistry*), schwedisch *Kemi*. — In einem Werke, welches vom Anfange bis zum Ende den Einzelnheiten der Chemie gewidmet ist, kann dieser Artikel wohl nur den Zweck haben, Gegenstände von allgemeiner Natur zur Sprache zu bringen. Ein solcher wäre zunächst die Geschichte der Wissenschaft.

Die Geschichte der Chemie lehrt die Entwickelung und die Fortschritte der Wissenschaft, und zeigt somit, wie sie zu ihrem jetzigen Zustand gelangt ist. Um dieser Aufgabe zu genügen, würde jedoch eine grössere Ausführlichkeit erforderlich sein, als sie einem Artikel dieses Buches gestattet sein kann. Wir müssen uns daher begnügen auf folgende Werke zu verweisen, welche die Geschichte der Chemie in mehr oder weniger eingehender Weise behandeln, nämlich:

Wiegleb, Geschichte der Chemie. 1790 bis 1792.
J. Fr. Gmelin " " ". 1797 bis 1799.
Trommsdorff " " ". 1806.
Dumas, Leçons sur la philosophie chimique, Paris 1837.
Thomson, History of Chemistry. 1830 und 1831.
Höfer, Histoire de la Chimie. 1842.
Hermann Kopp, Geschichte der Chemie. 1843 bis 1847.

Kopp theilt die Geschichte der Chemie in fünf Zeitalter ein, wovon jedes durch den verschiedenen Zweck, welchen man der Wissenschaft beilegte, von den anderen sich unterscheidet.

---

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. VI, S. 109.

Das erste Zeitalter umfasst die chemischen Kenntnisse der Alten, worin wohl eine Anzahl Beobachtungen über chemische Thatsachen gemacht, ohne dass jedoch dieselben zur Erreichung eines bestimmten Zweckes in Zusammenhang gebracht werden. Zu den wichtigsten noch erhaltenen Schriftstellern dieser Epoche gehören: Theophrastos (geb. 371, gest. 286 v. Chr.), Dioskorides (lebte in der Mitte des ersten Jahrhunderts n. Chr.) Plinius Secundus der Aeltere (23 bis 79 n. Chr.), dessen *Historia naturalis* die ausführlichsten Aufschlüsse über die chemischen Kenntnisse seiner Zeit giebt.

Das zweite Zeitalter, welches in der Mitte des vierten Jahrhunderts beginnt, ist durch den Zweck der Chemie, unedle Metalle in edle (Gold und Silber) zu verwandeln, charakterisirt, und wird daher als Zeitalter der Alchemie bezeichnet. Es wird bis zum ersten Viertel des sechzehnten Jahrhunderts gerechnet. Obgleich später die Alchemie besonders von den Arabern mit grossem Eifer gepflegt wurde, so ist der Ursprung derselben doch nicht bei ihnen zu suchen, sondern sie erhielten den Anstoss dazu erst von den Trümmern der Alexandrinischen Schule. Von den Arabern, welche sich von der Mitte des achten Jahrhunderts an mit Chemie beschäftigten, wurde die Alchemie über Spanien zu den Franzosen, Deutschen und Engländern verpflanzt, welche sich vom dreizehnten Jahrhundert an besonders damit beschäftigten. Unter den Arabern ist vorzüglich Geber hervorzuheben (wahrscheinlich in der zweiten Hälfte des achten Jahrhunderts), während unter den westeuropäischen Alchemisten im dreizehnten Jahrhundert Albertus Magnus, Roger Baco, Arnoldus Villanovanus und Raymundus Lullus sich auszeichneten. Am Ende des funfzehnten Jahrhunderts schliesst Basilius Valentinus die Reihe der bedeutendsten Alchimisten und bei ihm zeigt sich der Uebergang zu dem folgenden Zeitalter deutlich.

Das dritte Zeitalter, das der medicinischen Chemie, erstreckt sich von der Verschmelzung der Chemie mit der Medicin durch Paracelsus in dem zweiten Viertel des sechzehnten Jahrhunderts bis zu der Mitte des siebenzehnten Jahrhunderts. Als nächster Zweck der Chemie gilt die Anwendung derselben für die Medicin (Jatrochemie), und alle Chemiker sind zugleich Mediciner. Von den bedeutendsten Vertretern dieser Richtung heben wir hervor: Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim (1493 bis 1541), welcher die Chemie als eine Hauptsäule der Medicin hinstellte, und die Erscheinungen des thierischen Organismus als chemische auffasste. Georg Agricola (1494 bis 1555), Andreas Libau oder Libavius (starb 1616), van Helmont (1577 bis 1644), der zuerst die Gase chemisch untersuchte, Glauber (1604 bis 1668), der Entdecker vieler wichtiger Salze, de la Boë Sylvius (1614 bis 1672), mit welchem die Jatrochemie ihren Höhenpunkt erreichte.

In dem vierten Zeitalter, von der Mitte des siebenzehnten Jahrhunderts bis zum letzten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts tritt die Chemie als selbständige Wissenschaft auf und verfolgt die Auffindung von Wahrheiten, ohne eine specielle Anwendung derselben als Ziel zu haben. Sie beabsichtigt die Erklärung der schon zahlreichen Reihe von Thatsachen, und ordnet sie zu einem System, wobei jedoch nur die qualitativen Erscheinungen Berücksichtigung finden. Die Phlogiston-Theorie ist das Band, welches die isolirten That-

sachen zu einem geordneten System verbindet, und das Zeitalter wird deshalb als das der phlogistischen Theorie bezeichnet.

Die Reihe der in diesem Zeitalter besonders ausgezeichneten Chemiker eröffnet Robert Boyle (1627 bis 1691), der zuerst das Experiment als die Grundlage jeder Theorie hinstellte, Johann Kunkel (1630 bis 1702), Johann Joachim Becher (1635 bis 1682), Lemery (1645 bis 1715), dessen *Cours de chymie* lange Zeit das beste Lehrbuch der Chemie war, Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) der Vater der phlogistischen Theorie, Friedrich Hoffmann (1660 bis 1742) ein sehr thätiger Schriftsteller, Hermann Boerhave (1668 bis 1738), Johann Heinrich Pott (1692 bis 1777), Andreas Sigismund Marggraf (1709 bis 1782), St. F. Geoffroy (1672 bis 1731), Duhamel du Monceau (1700 bis 1781), P. J. Macquer (1718 bis 1784), J. Black (1728 bis 1799), Heinrich Cavendish (1731 bis 1810) ausgezeichnet durch seine Gasuntersuchungen, Joseph Priestley (1733 bis 1804) der Entdecker des Sauerstoffgases, Bergmann (1735 bis 1784), und Carl Wilhelm Scheele (1742 bis 1786) der glänzendste Chemiker dieses Zeitalters.

Das fünfte Zeitalter, welches im letzten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts beginnt, unterscheidet sich von dem vorhergehenden hauptsächlich durch die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse, denen man früher geringe Wichtigkeit beilegte, und wird daher als Zeitalter der quantitativen Untersuchungen bezeichnet. Lavoisier's neue Ansicht über den Verbrennungsprocess scheidet die Chemiker anfangs in zwei Lager, die Phlogistiker und Antiphlogistiker, welche letztere, auf Grundlage quantitativer Untersuchungen, bald den Sieg davon tragen. Die Ausdehnung, welche die Chemie gewinnt, ist höchst bedeutend; ausser auf die grosse Anzahl der dem Mineralreich entnommenen Stoffe erstrecken sich die Untersuchungen jetzt auch auf die dem Pflanzenreich und dem Thierreich eigenthümlichen Körper. Die Zahl der bedeutenden Chemiker steigt in rascher Progression; die Wissenschaft selbst wird allgemein als ein wichtiges Förderungsmittel der materiellen Fortschritte und als treffliches Bildungsmittel der geistigen Kräfte anerkannt.

Woher unsere Wissenschaft den Namen erhalten hat, ist mit Bestimmtheit zu entscheiden eben so schwierig als wann und wo sie eigentlich entstanden sei. In früheren Zeiten, wo man die Worte Alchemie und Chemie häufig als Synonyme nahm, und auch nehmen konnte, da beide so ziemlich dasselbe bezeichnen, war man der Meinung, dass sie arabischen Ursprungs seien, und diese Meinung konnte darin eine Stütze finden, dass wir in der That das erste umfassende Werk über Chemie einem Araber, Dschafar oder Geber, verdanken. Wie schon im Artikel Alchemie bemerkt wurde, findet sich das Wort Chemie oder richtiger χημευτική bereits bei Zosimos von Panopolis, einem griechischen Schriftsteller aus der ersten Hälfte des fünften Jahrhunderts. Noch früher kommen die Worte *scientia chimiae* bei Julius Firmicus Maternus, einem römischen Schriftsteller, vor, der unter Constantin des Grossen Regierung, also zu Ende des dritten und zu Anfang des vierten Jahrhunderts lebte. Auch wissen wir durch Suidas, im elften Jahrhundert, und Johann von Antiochien, im siebenten Jahrhundert, dass Kaiser Diocletian, im dritten Jahrhundert, der Aegypter Bücher περὶ χημίαν χρυσοῦ καὶ ἀργυροῦ verbrennen

liess (s. Alchemie Bd. I, S. 406). Die Worte *χημία* oder *χημεία* sind jedenfalls älter als das: Alchemie, von welchem man in in der Regel annimmt, es sei durch Vorsetzung des arabischen Artikels *al* aus ersterem gebildet worden. Indess ist dies nicht über allen Zweifel erhaben. Einige griechische Schriftsteller haben statt *ἀλχημεία* beständig *ἀρχημεία*, und letzteres Wort hat sich geraume Zeit im Mittelalter erhalten, wie man denn auch ehemals im Französischen schrieb *arquemie*. Dies hat die Vermuthung erregt, das Wort archymie sei aus *ars chymiae* entstanden, und später, bei der sonst in Sprachen häufigen Vertauschung der Buchstaben l und r, in alchymie übergegangen. Unterstützt wird diese Vermuthung durch den Umstand, dass man hinsichtlich der Abkunft eines anderen arabisch klingenden Wortes, nämlich Almanach, ganz in ähnlicher Ungewissheit ist. Eine als Astronom und Sprachforscher gleich ausgezeichnete Autorität, Ideler, hält es in seinem Lehrbuch der Chronologie (1831 S. 38) für sehr zweifelhaft, dass dasselbe arabischen Urspungs sei, da man aus einem Bruchstücke des Porphyrius ersieht, dass es im dritten Jahrhundert unserer Zeitrechnung eine astrologische Ephemeride bedeutete.

Nicht minder unsicher ist die weitere Etymologie des Worts Chemie. Einige leiten es ab von *χέω*, *χεύω*, ich schmelze; Andere von *χήμη*, eine Muschelart, noch Andere von *χυμὸς*, Saft. Am wahrscheinlichsten ist es, wie A. v. Humboldt meint [1]), dass es von der Benennung abzuleiten sei, welche die Aepypter ihrem Lande ertheilten. Nach Plutarch (*de Iside et Osiride c.* 23) nannten sie dieses *χημία*, Chemia wegen seines schwarzen Erdreichs. Auf dieselbe Weise bezeichneten sie das Schwarze im Auge; und noch jetzt heisst cham im Koptischen schwarz, wie chun im Hebräischen. Die alten Namen Aegyptens in den heiligen Gesängen der Hebräer sind Chemie, Cham oder Chami (Psalm CV, 23, 27). Die Inschrift von Rosette hat chmi. Aegypten, welches dem Hermes geweiht war, hiess auch Hermochymios. Die geheimnissvolle Wissenschaft, welche von der Zersetzung und Umwandlung der Körpertheile handelte, sagt A. v. Humboldt, erhielt also den Namen des Landes, in welchem sie mit besonderem Eifer betrieben wurde; sie war die Wissenschaft von Chemie oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Aegyptens. Hat es mit dieser Etymologie seine Richtigkeit, so wäre damit also zugleich die Geburtsstätte der Wissenschaft nachgewiesen, und vielleicht gäbe dies auch einigen Aufschluss über die Herkunft der deutschen Worte Schwarzkunst, Schwarzkünstler.

So dunkel die ersten Keime der Wissenschaft sind, so schwierig möchte es sein, einem Unkundigen in wenigen Worten begreiflich zu machen, was heut zu Tage Chemie genannt wird. Man kann hierbei einfach den Zweck der Wissenschaft angeben, und diesen darin finden: die Verbindungen in ihre Bestandtheile zu zerlegen und aus den Bestandtheilen die Verbindungen hervorzubringen. Aber das Verständniss dieser Erklärung setzt schon die Bekanntschaft mit einem Theil der Wissenschaft wenigstens voraus. Allgemeiner verständlich möchte daher Folgendes sein.

Chemie und Physik nennt man die beiden Wissenschaften, welche

---

[1]) Kritische Unters. über die histor. Entwickl. d. geogr. Kenntnisse v. d. Neuen Welt (Uebersetz. v. J. L. Ideler Bd. I, S. 511).

sich mit der Untersuchung und Feststellung der Eigenschaften der Körper beschäftigen; erstere Wissenschaft hat die Erkenntniss der chemischen Eigenschaften, letztere die der physikalischen Eigenschaften zum Ziel. Als „chemisch“ bezeichnet man diejenigen Eigenschaften, welche die Körper zeigen, indem sie sich in andere verwandeln und somit als solche zu bestehen aufhören, während die physikalischen Eigenschaften der Körper ohne wesentliche Veränderungen derselben sich beobachten lassen. Nimmt man ein Stück Eisen, so kann man daran die Farbe, den Glanz, die Härte, Dehnbarkeit, das specifische Gewicht, das Verhalten gegen einen Magneten, gegen elektrische und erwärmte Körper untersuchen, ohne dass das Eisen wesentliche Veränderungen erleidet; es bleibt immer Eisen. Die hierbei sich zeigenden Eigenschaften werden als physikalische bezeichnet. Lässt man das Stück Eisen aber an der Luft liegen, so überzieht es sich mit „Rost“ und wird zuletzt ganz in Rost verwandelt. Das Eisen hat als solches zu existiren aufgehört, indem es mit dem Sauerstoff und Wasserdampf der Luft sich vereinigte. Diese Eigenschaft des Eisens gehört mithin zu den chemischen Eigenschaften. Legt man das Stückchen Eisen in verdünnte Salzsäure, so verschwindet es noch rascher und verwandelt sich in einen anderen, von dem Eisen gänzlich verschiedenen Körper. Auch dies ist eine chemische Eigenschaft des Eisens.

Die chemischen Eigenschaften der Körper zeigen sich besonders, wenn sie mit anderen in Berührung kommen, häufig aber auch, ohne dass dies stattfindet. Gewöhnlich treten chemische Veränderungen ein, wenn die Körper dem Einfluss des Lichts, der Wärme oder der Elektricität ausgesetzt werden, oder wenn sie überhaupt unter veränderte physikalische Bedingungen gebracht werden. Zur Unterscheidung der verschiedenen Körper von einander benutzt man ebensowohl physikalische als chemische Eigenschaften, und das Studium der Chemie lässt sich daher von dem der Physik nicht unabhängig machen.

Man unterscheidet die allgemeine oder theoretische Chemie von der speciellen Chemie, indem erstere die Lehre von den einzelnen chemischen Eigenschaften umfasst, insoweit sie allgemein sich erkennen lässt, während in letzterer die chemischen Eigenschaften der einzelnen Körper nachgewiesen werden. Beide Zweige der Wissenschaft lassen sich jedoch nicht vollständig von einander trennen, insofern eben die allgemeinen chemischen Eigenschaften erst durch gleichzeitige Betrachtung einer Anzahl der einzelnen Körpern zukommenden chemischen Eigenschaften erkannt werden können.

Sehr häufig theilt man die Chemie in unorganische oder Mineralchemie und in organische Chemie ein, welche letztere wieder in Pflanzenchemie und Thierchemie getrennt wird. Ursprünglich entnahm ersterer Theil seine Objecte dem Mineralreich, letzterer dem Thier- und Pflanzenreich. Insofern man jedoch im Stande ist, ausgehend von Mineralstoffen, Bestandtheile der Thiere oder Pflanzen darzustellen, sowie umgekehrt aus letzteren Mineralstoffe zu bilden, hat man als Princip der Eintheilung in unorganische und organische Chemie den Ursprung der Substanzen nicht länger beibehalten können. Liebig nahm an, dass die organischen Stoffe eine andere Constitution als die unorganischen besässen, dass nämlich in ersteren zusammen-

gesetzte Körper; die Radicale, die Rolle spielen, wie die einfachen Körper in den unorganischen Stoffen.

In einer weiteren Entwickelung der Theorie wurde man jedoch dahin geführt, auch in vielen unorganischen Körpern Bestandtheile anzunehmen, welche den zusammengesetzten Radicalen der organischen Stoffe in jeder Hinsicht entsprechen, so dass also in dieser Beziehung kein durchgreifender Unterschied besteht.

Nachdem Gmelin zu den organischen Stoffen alle Verbindungen des Kohlenstoffs gerechnet hatte, welche wenigstens 2 Aeq. Kohlenstoff (nC_2) enthalten, zu den unorganischen Verbindungen dagegen alle kohlenstofffreien Körper, sowie diejenigen Verbindungen des Kohlenstoffs, welche, seiner Annahme nach, nur 1 Aeq. Kohlenstoff enthielten, hat später Gerhardt die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definirt, und mithin alle Verbindungen des Kohlenstoffs dahin gezählt, worin ihm neuere Verfasser folgten. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metallen (Carburete) sind jedoch selbst in den ausführlichsten Handbüchern der Chemie noch nicht unter den organischen Verbindungen beschrieben worden.

Wie überall, wo man in der Natur eine Grenze setzen will, dies nicht ohne gewisse Gewaltthätigkeit geschehen kann, so geschieht es auch bei der Eintheilung der einen Chemie in unorganische und organische Chemie, insofern man der Bücher oder der Vorträge halber eine Theilung nothwendig findet. Es wird daher, mehr oder weniger, stets der Willkür der Autoren überlassen bleiben, wohin sie die Grenze zwischen beiden Zweigen der Wissenschaft setzen wollen.

Obgleich es nur eine Chemie giebt, so unterscheidet man doch häufig technische, pharmaceutische, medicinische, gerichtliche, physiologische, pathologische und Agricultur-Chemie, insofern man einer gewissen Classe von Lesern oder Zuhörern aus der Chemie bestimmte, für sie besonders wichtige Theile hervorhebt und sie vielleicht mit Gegenständen anderer Wissenschaften verflicht. In einer ähnlichen Weise trennt man häufig die analytische Chemie, den Zweig der Wissenschaft, welcher sich mit der Erkennung und Bestimmung der Bestandtheile der Verbindungen beschäftigt, von den übrigen Theilen der Chemie, und behandelt sie in besonderen Lehrbüchern oder Vorträgen. Die Grundlage der angewandten wie die der analytischen Chemie ist immer dieselbe, die allgemeine theoretische Chemie; nur von ihr ausgehend ist die in irgend einer Weise angewandte Chemie verständlich. *(P.) A. S.*

Chemischblau. Lösung von Indigo in Schwefelsäure.

Chemischbraun. Das durch Fällung von Kupfervitriol mit gelbem Blutlaugensalz erhaltene Kupferferrocyanür. Auch wird Bister (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1106) so genannt.

Chemischgelb, syn. Casseler Gelb und Turner's Gelb (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 51).

Chemischgrün, syn. Saftgrün.

Chemischroth, syn. Englischroth, s. Eisenoxyd.

Chenevixit, syn. Olivenit.

Chenocholinsäure[1]) (von χήν, die Gans). Marsson glaubt in der Galle der Gans sei eine eigenthümliche schwefelhaltige Säure enthalten, welcher er daher den vorstehenden Namen giebt. Die analytischen Zahlen, welche die gereinigte Gansgalle gab, stimmen nahe zu mit den Zahlen, welche Schlieper bei Untersuchung einer Schlangengalle fand, die nur choleinsaures Natron zu enthalten scheint. Die gefundenen Zahlen sind:

	Schlangengalle	Gansgalle	
Kohlenstoff	58,1	57,2	
Wasserstoff	8,5	8,4	
Stickstoff	3,4	3,5	
Schwefel	6,2	6,3	
Natron	11,5	4,8	
Asche		9,6	*Fe.*

Chenopodium. Von dieser Gattung sind mehrere Arten untersucht. *Ch. ambrosioidis* L. Mexikanisches Traubenkraut, ist von Bley untersucht, welcher darin 0,3 Proc. ätherisches Oel fand; Becker hat aus 10 Pfund trockenem Kraut $1^1/_2$ Unzen, also mehr als 1 Proc. erhalten. Das rectificirte Oel ist farblos, hat einen gewürzhaft kühlenden Geschmack, ähnlich wie Pfeffermünzöl, von 0,90 specif. Gew., zeigt ein starkes Lichtbrechungsvermögen, löst sich vollständig in 30 Thln. Wasser, oder in 3 Thln. Alkohol, siedet bei nahe 180° C., ist leicht entzündlich.

Ch. maritinum L. Die Blätter und jüngeren Triebe (I) geben im trockenen Zustande 31,8 Proc., die Stengel (II) 24,3 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln.:

	I	II		I	II
Kali	4,4	3,1	Eisenoxyd[2])	4,2	2,5
Natron	2,3	5,0	Schwefelsäure	3,0	3,3
Kalk	4,2	4,4	Kieselsäure	2,4	2,0
Magnesia	6,6	2,0	Kohlensäure	0,9	0,8
Chlornatrium	71,9	76,9			

Ch. olidum Curt. Chevallier und Lassaigne geben an, dass dieses Kraut freies Ammoniak enthält; Dessaignes erhielt bei Destillation des Krautes mit Wasser neben Ammoniak eine Aminbase, welche er für Propylamin hielt; nach Hofmann ist es wahrscheinlich, dass es das damit isomere Trimethylamin ist.

Ch. Quinoa. Dieser Samen enthält bei 100° C. getrocknet:

46,1 Stärkmehl	8,9 Caseïn
6,1 Zucker	13,9 unlösliches Albumin
4,6 Gummi	9,5 Pflanzenfaser
5,7 Oel	5,0 Asche.

Die Körnchen des Stärkmehls haben, nach Payen, nur 0,002 Millimeter im Durchmesser.

---

[1]) Arcbiv d. Pharm. Bd. LVIII, S. 138. — [2]) Mit phosphorsaurem Eisenoxyd.

Die Asche enthält in 100 Thln.:

36,7 Kali	1,8 Eisenoxyd
1,3 Chlornatrium	39,0 Phosphorsäure
2,4 Kalk	3,3 Schwefelsäure
13,6 Magnesia	2,2 Kieselsäure.

Ch. anthelminticum, enthält ein ätherisches Oel, als Vermifugum benutzt, und nach Engelhardt einen nicht weiter untersuchten Körper, der ein Alkaloïd sein soll, und den er Chenopodin genannt hat. *Fe.*

Chermesbeeren, Chermeskörner s. Kermesbeeren (Bd. IV, S. 315).

Cherokin wurde von C. U. Shepard[1]) ein Mineral aus der Canton-Grube in der Grafschaft Cherokee in Georgia genannt, welches nach den Untersuchungen von Shepard, Genth[2]) und T. S. Hunt[3]) nichts anderes als eine Abänderung des Pyromorphit zu sein scheint. Obgleich die Gestalten und andere Verhältnisse für Pyromorphit sprachen, so glaubte Shepard darin Phosphorsäure, Zinkoxyd und Thonerde gefunden zu haben, weshalb Genth es untersuchte, nur die Phosphorsäure bestätigte, überhaupt das Mineral für Pyromorphit ansprach. Dagegen erklärte sich Shepard[4]) von Neuem und suchte die Species als verschiedene vom Pyromorphit zu erhalten, wogegen T. S. Hunt ein ihm von Shepard selbst gesendetes Stück untersuchte und es als Pyromorphit befand, so dass kein Zweifel darüber obwalten kann, wenn auch weniger als 1 Proc. weisser Rückstand phosphorsaurer Kalk oder Thonerde darin enthalten ist. *K.*

Cherrykohle s. unter Steinkohle Bd. VIII, S. 244.

Chessylith, syn. Kupferlasur, Azurit.

Chesterlith nannte T. F. Seal ein feldspathartiges Mineral aus einem *Poorhouse Quarry* genannten Dolomitsteinbruch in Cester-County in Pennsylvanien, welches albitähnliche Krystalle, auch Zwillinge zeigte, wogegen die Spaltungsflächen abweichen. Die Härte wurde = 6,0, das specifische Gewicht = 2,513 gefunden und aus Erni's Analyse[5]) ergab sich die Formel $3\,NaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,3\,SiO_3)$, wobei etwas Kali, Magnesia und Kalk enthalten ist. Durch eine spätere Untersuchung desselben Minerals von Ost-Bradfort, Grafschaft Chester, fanden L. Smith und G. J. Brush[6]) dass die Krystalle des auf Dolomit aufsitzenden Minerals wohl schwierig genau zu bestimmen sind, dagegen die Analysen die Zusammensetzung des Orthoklas ergaben. A. Breithaupt[7]) fand jedoch wieder, dass Chesterlith Albit ist, und es scheint hiernach, dass am gleichen Fundorte zweierlei Feldspathe vorkommen, die als Chesterlith benannt und untersucht worden sind. *K.*

Chiasamen. Die Samen einer in Mexiko wildwachsenden *Salvia*, vielleicht *Salvia hispanica*, sind kleiner als *Semen Psyllium;* sie enthalten ähnlich wie diese und die Quittenkerne einen in kaltem Wasser leicht aufquillenden Schleim.

---

[1]) Amer. Journ. T. XXII, p. 251. — [2]) Ebendas. T. XXIII, p. 422.
[3]) Ebendas. T. XXV, p. 404. — [4]) Sillim. Americ. Journ. T. XXIV, p. 38.
[5]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 720. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 275. — [7]) Berg. u. Hüttenm. Zeitung. Bd. XVII, S. 1.

Chiastolith, Hohlspath, prismatischer Staurogrammspath, *Macle*, *Crucite*, *Pierre de Croix*, *Macla*, *Macle basaltique*, *Andalousite Macle*, *Maranit*, ist eine eigenthümliche Varietät des Andalusit, welche in Krystallen vorkommt, die von Aussen den einfachsten Krystallen des Andalusit gleichen, ein nahezu rechtwinkliges Prisma mit den Basisflächen darstellend, welches der Combination $\infty P . 0P$ des Andalusit entspricht. Die eigenthümliche Beschaffenheit des Inneren der Krystalle gab die Veranlassung, das Mineral für eine selbständige Species zu halten. Es haben nämlich die kleinen Krystalle einen dunklen Kern längs der Hauptachse, der in der Gestalt der äusseren Gestalt gleicht, und so auf der Basisfläche oder auf einem derselben parallelen Schnitte in der Mitte des weisslichen oder hellgefärbten Rhombus einen dunklen Rhombus zeigt. Bei grösseren Krystallen gehen von diesem dunklen Rhombus dunkle Linien nach den vier Ecken des Rhombus in der Richtung der Diagonalen, welche von Lagen einer fremden Substanz herrühren, die in der Richtung der beiden verticalen Hauptschnitte eingelagert ist, und endlich sieht man noch an den vier Ecken, nach welchen die dunklen Linien hinlaufen, grössere rhombische Flecke, welche dem mittleren gleichen und von ähnlichen Partien fremder Substanz herrühren, welche wie die längs der Hauptachse eingewachsene Substanz längs der Prismenkanten eingewachsen ist. Diese bemerkenswerthe Zeichnung, welche auf den Basisflächen oder auf Schnittflächen parallel denselben sichtbar ist, lässt sich mit einem *X*, dem grossen gewöhnlichen Chi, vergleichen und veranlasste den Namen Chiastolith. Die Ursache dieser Erscheinung wird in einer Vierlingsbildung gesucht. Die Farbe der Chiastolithmasse ist eine helle, weiss, grau, gelblich bis röthlichweiss oder grau, die Masse ist undurchsichtig oder bis durchscheinend, wenig glänzend bis schimmernd. Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 2,9 bis 3,0. Der Chiastolith ist vor dem Löthrohre unschmelzbar und verhält sich überhaupt wie Andalusit. Bunsen[1]) fand auch die Zusammensetzung gleich der des Andalusit, und wenn auch frühere Analysen andere Resultate ergeben hatten, die eine Trennung vom Andalusit zu begünstigen schienen, so kann man diese Abweichungen als durch die beigemengte Substanz verursacht ansehen, die jedenfalls auch auf die etwas geringere Härte ihren Einfluss zeigt. *K.*

Chibou. Balsam aus dem Bergzuckerbaum, *Bursera balsamifera*, (auf den Antillen einheimisch) fliessend; nach Bonastre[2]) dunkelroth, zähe, von scharfem bitteren Geschmack und einem dem Mekkabalsam und Elemiharz ähnlichen Geruch.

Chica, Chicaroth, Carajuru. Ein rother Farbestoff aus den Blättern von *Bignonia chica*, einer Schmarotzerpflanze, welche von den Indianern am Orinoco und seinen Nebenflüssen zum Färben der Haut benutzt wird. Dieser Farbestoff ist zuerst von Boussingault[3]) später von Erdmann[4]) untersucht, und wird so dargestellt, dass man die Blätter der genannten Pflanze, welche im frischen Zustande schön grün,

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 190. — [2]) Buchner's Repert. Bd. XVII, S. 435; Bd. XXVI, S. 134. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXVII, p. 315; Jahresber. von Berzelius Bd. V, S. 250. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 198; Chem. Centralbl. 1857, S. 753; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1857, S. 487.

nach dem Trocknen roth sind, mit Wasser auskocht; beim Stehen der Abkochung setzt sich dann ein rother satzmehlartiger Körper zu Boden, dieser wird abgewaschen noch feucht in Kuchen geformt und dann getrocknet. Das Chica ist zinnober- oder blutroth, geruch- und geschmacklos, zeigt nichts Krystallinisches. Beim Reiben mit einem harten Körper nimmt er einen goldgrünen Metallglanz an, in ähnlicher Weise wie Indigo. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich wenig in Alkohol und in Aether, die alkoholische Lösung ist roth und setzt beim Erkalten ein rothes Pulver ab; die Lösung wie der Absatz bleichen am Licht; beim Verdampfen der Lösung bleibt eine amorphe Substanz zurück; die ätherische Lösung ist gelb gefärbt. Das Carajuru lässt sich mit Fetten mischen, und löst sich in fetten Oelen. Der Farbestoff schmilzt nicht, bei höherer Temperatur wird er zerstört, ohne den Geruch verbrennender stickstoffhaltender Körper zu zeigen; bei der trockenen Destillation giebt er ein rothbraunes öliges Product. Am Lichte bräunt er sich; in reinen und kohlensauren Alkalien löst er sich und lässt sich, wenn die Fällung schnell geschieht, unverändert wieder abscheiden, bei längerer Einwirkung und bei überschüssigem Alkali wird der Farbestoff leicht verändert (Boussingault). Nach Erdmann löst Aetzkali das Chica mit braunrother Färbung, und Säuren fällen aus der Lösung einen gelbrothen Niederschlag; wässeriges Ammoniak löst es theilweise mit gelbrother Färbung; Kali oder Ammoniak in Alkohol gelöst, lösen es in reichlicher Menge mit tiefblutrother Farbe, Säuren färben die Lösung rothgelb. Beim Behandeln von Chica mit Kali in Wasser oder Weingeist gelöst und Traubenzucker (in der Weise wie man Indigo reducirt) bildet sich eine violette Lösung, die sich an der Luft sogleich bräunt, und bei Luftabschluss mit Salzsäure einen rothgelben Niederschlag giebt. Kohlensaures Kali und Natron lösen selbst beim Kochen nur einen Theil des Farbestoffs, dabei färbt sich der Rückstand dunkler. Das Chica löst sich in wässeriger Salzsäure mit dunkelbraungelber Farbe, während ein wenig gefärbter Rückstand bleibt. Eine Mischung von Salzsäure mit Alkohol zieht den färbenden Stoff des Chica mit rothgelber Farbe aus, kohlensaures Ammoniak fällt die Lösung dunkelroth, der Niederschlag enthält aber viel Asche. Der Farbestoff wird durch Chlor hellbräunlich, nach und nach aber zerstört; Salpetersäure zersetzt ihn und bildet beim Kochen Oxalsäure, Pikrinsäre und Blausäure und hauptsächlich Anissäure, $C_{16} H_8 O_6$; dieselbe Säure entsteht beim Erwärmen von Chica mit verdünnter Chromsäure. Warme verdünnte Schwefelsäure giebt mit dem Carajuru eine gelbe bis orangefarbene Lösung, aus der sich beim Erkalten eine unkrystallinische gelbrothe körnige Masse absetzt, und aus der Ammoniak einen dunkelpurpurrothen Niederschlag abscheidet.

Erdmann suchte den Farbestoff, der in dem Chica mit zersetztem Pflanzenzellgewebe gemengt ist, zu isoliren. Beim Auskochen der Farbe mit Alkohol, Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Aether bleibt ein braunrother, wenig Asche enthaltender in Ammoniak vollständig löslicher Körper zurück, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{16} H_9 O_7$ entspricht (gefunden 59,6 Kohlenstoff und 35,0 Wasserstoff). Dieser Körper giebt beim Behandeln mit Salpetersäure unter Entwickelung von wenig rothen Dämpfen Anissäure, $C_{16} H_8 O_6$.

Wird der Carajuru mit einer Mischung von etwas Alkohol und Schwefelsäure ausgezogen, so fällt kohlensaures Ammoniak aus dieser

Lösung einen rothen Körper, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{16} H_8 O_6$ (gefunden 63,1 Kohlenstoff und 4,9 Wasserstoff; berechnet 63,1 Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff) entspricht, demnach wäre dieser Farbestoff vielleicht isomer mit Anissäure, was aber noch bestimmter nachzuweisen ist.

Das Chica wird mit Fett vermischt, namentlich mit dem Fett des Kaiman (*Crocodilus auctus*) gemengt, von den Indianern zum Rothfärben der Haut benutzt. Man hat versucht, Cattun damit zu färben, diese Versuche haben kein günstiges Resultat gegeben, doch soll die Farbe, nach Boussingault, den Einwirkungen des Lichtes widerstehen. *Fe.*

Chicle. Eine in Mexiko einheimische, dem Kautschuk ähnliche Substanz.

Childrenit, krystallisirt orthorhombisch und ist bis jetzt nur krystallisirt vorgekommen. Die meist pyramidalen Krystalle zeigen vorherrschend eine Pyramide, P, deren Endkantenwinkel = 130° 4′ und 102° 41′, deren Seitenkantenwinkel = 97° 52′ sind, mit den untergeordneten Flächen eines Längsdoma $2 P\breve{\infty} = 55^0$, als Zuschärfung der spitzen Seitenkanten, dazu noch die Längsflächen $\infty P\breve{\infty}$ und andere, von denen auch bisweilen die Pyramide $^1/_2 P$ sehr vorherrscht. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel der Pyramide P, der Bruch ist muschlig. Braun, gelb bis gelblich weiss, durchscheinend bis durchsichtig, glasartig glänzend, zum Theil in Wachsglanz geneigt; Strichpulver weiss; Härte = 4,5 bis 5,0, spröde; specif. Gewicht = 3,2 bis 3,3. Im Glaskolben erhitzt, giebt der Childrenit Wasser, er färbt die Löthrohrflamme blaulich grün, ist unschmelzbar, reagirt auf Eisen und Mangan. In Salzsäure ist er langsam löslich. Das Mineral ist selten und fand sich bei Tavistock in Devonshire und bei Crinnis in Cornwall in England und enthält nach der Analyse von Rammelsberg, 28,9 Proc. Phosphorsäure, 14,5 Thonerde, 30,7 Eisenoxydul, 9,1 Manganoxydul, 0,14 Magnesia, 17,0 Wasser[1]). *K.*

Chileït, *Vanadinate de plomb et de cuivre* von der Mina grande oder Mina de la Marqueza in Chili, den wesentlichen Bestandtheilen nach $6 PbO . VO_3 + 6 CuO . VO_3$. Eine amorphe poröse schwarzbraune, als Pulver gelbbraune Substanz, die in der gewöhnlichen Lichtflamme zu einer schwarzen Perle schmilzt und dabei etwas anschwillt, vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz eine grüne Perle und auf Kohle ein bleihaltiges Kupferkorn giebt, wurde von Domeyko[2]) untersucht und beschrieben. — Mit demselben Namen benannte Breithaupt[3]) eine Varietät des Pyrrhosiderit aus Chili.

Chilisalpeter. Das natürliche salpetersaure Natron (s. Bd. VII, S. 162), auch als Nitratin bezeichnet.

Chimborazit, syn. Arragonit.

Chinagerbsäure, Chinagerbstoff, *Acidum chinotannicum.* Fast das ganze Geschlecht *Cinchona* enthält in der Rinde neben den Alkaloïden Chinin, Cinchonin u. a. ausser Chinasäure und

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 425. — [2]) Annal. des mines T. XIV, p. 149.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 103.

Chinovasäure noch einen eigenthümlichen Gerbstoff. Vielleicht sind die Alkaloïde in den Rinden zum Theil mit dieser Gerbsäure in Verbindung, daher lässt sie sich der Rinde direct nicht durch Aether entziehen. Die Chinagerbsäure ist ihrer grossen Veränderlichkeit wegen im reinen Zustande nicht bekannt.

Nach Berzelius [1]) erhält man die Gerbsäure durch Digestion von zerstossener Chinarinde bei 60° C. mit Wasser, das 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure enthält. Diese vereinigt sich mit den Alkaloïden, die Gerbsäure wird frei und geht nebst jenen in Auflösung. Vermischt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, so fällt basisch gerbsaures Chinin und Cinchonin nieder, die man abfiltrirt und wäscht. Der Niederschlag wird darauf in verdünnter Essigsäure gelöst, wobei ein Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure in rothen Flocken zurückbleibt. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag von chinagerbsaurem Blei ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Alkaloïde bleiben in Auflösung. Oder man kocht das angesäuerte Infusum der Rinde mit überschüssiger Magnesia, welche die Alkaloïde ausfällt, zugleich aber als chinagerbsaures Salz sich mit niederschlägt. Man löst den gewaschenen Niederschlag in Essigsäure, filtrirt von der rothen unlöslichen Substanz ab, schlägt mit Bleiessig nieder und zersetzt mit Schwefelwasserstoff.

Die so erhaltene Lösung im Vacuum über kohlensaurem Kali verdunstet, hinterlässt eine dunkelgelbe durchsichtige harte Masse, die sich an der Luft nicht verändert und aus Gerbsäure besteht, verunreinigt durch etwas Apothem, wovon sie durch Wiederauflösen in sehr wenig Wasser zu trennen ist. Man filtrirt und dampft nochmals in gleicher Weise ab wie zuvor.

Nach Schwartz [2]) wird eine Abkochung von Königschinarinde mit ein wenig Magnesia versetzt, welche etwas sogenanntes Chinaroth aufnimmt und sich braun färbt. Die abfiltrirte Flüssigkeit schlägt man mit essigsaurem Bleioxyd nieder und zersetzt den in Wasser suspendirten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Man filtrirt abermals und versetzt das Filtrat mit dreibasisch-essigsaurem Blei. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird mit Essigsäure behandelt, worin er nur theilweise löslich ist. Die Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, der gewaschen und hierauf unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man den Schwefelwasserstoff mit ein wenig alkoholischer Bleizuckerlösung und dampft das Filtrat über Schwefelsäure neben einem befeuchteten Gemenge von Kalkhydrat und Eisenvitriol ab.

Die nach Berzelius dargestellte Chinagerbsäure ist eine hellgelbe Masse, die sich leicht in Wasser löst und eine rein zusammenziehende durchaus nicht bittere Lösung giebt. Auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die ätherische Lösung ist fast farblos und hinterlässt die Säure beim Abdampfen in sehr reinem Zustande als durchsichtige schwach gelblich gefärbte Masse.

Die nach Schwartz dargestellte Säure ist eine aufgeblähte zer-

---

[1]) Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. Bd. IV, S. 247. — [2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. VII, S. 247; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 77; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 330.

reibliche gelbe stark hygroskopische, zusammenziehend säuerlich schmeckende Masse, die beim Reiben elektrisch wird.

Der Chinagerbstoff verhält sich gegen andere Körper der Gerbsäure aus Galläpfeln sehr ähnlich; seine Verbindungen mit Mineralsäuren besitzen jedoch eine grössere Löslichkeit. Seine concentrirte wässerige Lösung wird ähnlich wie diese durch concentrirte Schwefelsäure gefällt. Concentrirte Salzsäure scheidet in der Siedhitze ein rothes Zersetzungsproduct ab, das durch Alkalien mit grüner Farbe gelöst wird. Concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali giebt einen Niederschlag, der sich bald braun färbt. Zu den alkalischen und eigentlichen Erden, wie zu den Metalloxyden verhält sich die Chinagerbsäure ähnlich der Gallusgerbsäure; mit Eisenoxydsalzen bildet der Chinagerbstoff aber nicht violettschwarze, sondern tief dunkelgrüne Niederschläge (daher eisengrünender Gerbstoff). Weinsaures Antimonoxyd-Kali fällt er stark mit graugelber Farbe. Seine Verbindungen mit den Alkalien zersetzen sich leicht in Verbindungen von Kohlensäure und Chinaroth mit Basen. Der Chinagerbstoff fällt die Auflösung von Thierleim, Eiweiss, Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss und Stärke, dagegen nicht eine Auflösung von Gerbsäure der Galläpfel. Bei der trockenen Destillation entwickelt Chinagerbstoff einen schwachen Geruch nach Carbolsäure. Das Destillat, mit Wasser verdünnt, zeigt die Reactionen der Phensäure, indem es mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung hervorbringt, die durch Ammoniak in Roth übergeht. Die Chinagerbsäure nimmt ausserordentlich leicht Sauerstoff auf, so dass man sie gleich der Pyrogallussäure zu eudiometrischen Proben benutzen könnte. Die wässerige Auflösung der Gerbsäure wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schnell verändert, sie färbt sich bald rothbraun und scheidet dann auf Zusatz von Wasser einen rothbraunen Niederschlag ab; das Filtrat giebt mit Schwefelsäure abermals einen rothgefärbten Niederschlag. Nach Schwartz sind diese Niederschläge $C_{12}\,H_7\,O_9$ und $C_{12}\,H_9\,O_{14}$; sie bilden sich neben Kohlensäure (vergl. Chinaroth).

Schwartz analysirte den Bleiniederschlag, welcher in einer Auflösung der nach obiger Methode dargestellten Gerbsäure mit alkoholischer Bleizuckerlösung entstanden war, nachdem derselbe mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure neben einem Gemenge von Kalihydrat und Eisenvitriol getrocknet worden war. Er entsprach der Formel $3\,PbO\,.\,C_{28}\,H_{13}\,O_{15}$.

Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure nimmt sogleich trotz aller Vorsicht Sauerstoff auf, Schwartz fand sie nahezu $= C_{28}\,H_{20}O_{24}$ zusammengesetzt, wonach also Wasser und Sauerstoff aufgenommen wäre (s. Chinaroth).

Nach den Untersuchungen von Reichardt[1]) ist die Chinagerbsäure in den Schichten der Chinarinden sehr gleichförmig vertheilt, aber die Analyse der verschiedenen Rinden giebt sehr ungleiche Quantitäten derselben. *China Huanoco* (0,51 Proc.) und *Ch. flava fibrosa* (0,96 Proc.) enthalten sehr wenig, *China Calisaya* (2,1 bis 3,3 Proc.) und *China rubra* (3,18 Proc.) fast viermal so viel als jene.

Der Chinagerbstoff ist ein Bestandtheil des officinellen Extracts der Chinarinde und der Chinatinctur, deren arzneiliche Wirkung es unzweifelhaft modificirt.

(Wp.) Fe.

---

[1]) Ueber d. chem. Bestandth. d. Chinarinde. Preisschr. Braunschweig bei Schwetzschke u. Sohn, 1855.

Chinaharz nannte Pfaff eine aus Chinarinde erhaltene harzähnliche Substanz, unreines Cinchonin (vergl. S. 974); Reichel führt Harz nicht als Bestandtheil der Chinarinden auf.

Chinammon, syn. Chinonamid, Zersetzungsproduct des Chinons (s. d. Art).

Chinapolychrom nennt Jonas den unbekannten Stoff, der nach seiner Ansicht die Fluorescenz der sauren Chinalösungen veranlassen soll.

Chinarinde, *Cortex Chinae*, *C. Peruvianus*, *Quinaquina*, *Cascarilla*. Unter dieser Benennung versteht man die Stamm- und Astrinde verschiedener Arten von *Cinchona* und verwandten Gattungen aus der Familie der Rubiaceen, Abtheilung Cinchonaceen, von denen jene, welche von Cinchonen stammen und allein Chinabasen (s. S. 974) enthalten, als echte von den übrigen unechten oder falschen unterschieden werden. Bekanntlich hat Linné der Gattung *Cinchona* ihren Namen nach der Gräfin von Chinchon, Gemahlin des damaligen Vicekönigs von Peru, ertheilt, durch deren Bemühung sowie durch die der Jesuiten die Chinarinde nach dem Jahre 1638 in Europa bekannt wurde und unter dem Namen „*Pulvis Comitissiae*, *Jesuiticus*, *Cardinalis*, *patrum*“ sich grossen Ruf erwarb. Erst ein Jahrhundert später lernte man die Stammpflanze durch den französischen Astronomen La Condamine kennen, der sie auf seiner Reise von Loxa nach Lima, um Loxa und weiter südlich bis Guancabamba und Jaen entdeckte und nach seiner Rückkehr 1738 eine Beschreibung und Abbildung seiner *Quinquina* (*Cinch. Condaminea* Humb.) veröffentlichte [1]. Eine zweite Art (*Cinch. pubescens* Vahl) brachte Joseph de Jussieu, welcher ein Jahr später die Gegenden um Loxa erforschte, mit nach Europa. Obgleich schon 1753 Santistevan auf einer Reise von Quito nach St. Fe Chinabäume bis Popayan entdeckt hatte, so wurde dennoch bis 1772 sämmtliche Chinarinde nur zwischen dem 3⁰ bis 5⁰ südl. Br. gesammelt und aus den Südseehäfen versendet. J. C. Mutis, der 1760 als Leibarzt des Vicekönigs nach St. Fe gekommen war, hatte trockene durch Santistevan erhaltene Exemplare der gelben China von Loxa (*C. pubescens* Vahl) 1761 an Linné gesendet, der, sie für identisch mit Condamine's *Quina quina* haltend, darauf seine *Cinch. officinalis* gründete. Erst 1772 entdeckte Mutis um St. Fe selbst Chinabäume, so dass nun auch über Carthagena Rinden nach Europa gelangten; 1793 veröffentlichte er im *Papel periodico de Santafe* vier Arten, von denen jedoch nur zwei, nämlich *C. lancifolia* und *cordifolia* echte Cinchonen sind. Nachdem Renquifo bei Huanoco *C. nitida* Rz. entdeckt und Alcarraz Rindenproben nach Lima gebracht hatte, begann im Jahre 1776 der Verkehr mit peruanischen Rinden; selbst von Venezuela, den Antillen und Buenos Ayres wurden, indem man die Gattung *Cinchona* immer weiter ausdehnte, Chinarinden ausgeführt. Von 1792 an beschäftigten sich Ortega, Brown, Hippolito Ruiz, Joseph Pavon und Tafalla mit der Erforschung peruanischer Cinchonen, deren Rinden in Spanien schnellen Eingang fanden, während die von St. Fe unbeachtet blieben und erst in neuester Zeit für die Chininfabrikation von Bedeutung ge-

[1]) Memoires de l'Academie. Paris 1738, p. 114.

worden sind. Ruiz publicirte 1792 in seiner Quinologie sieben Arten, 1801 in einem Supplement noch vier andere, von denen mit Einschluss der 1799 bis 1801 in der *Flora Peruviana* von ihm und Pavon beschriebenen Arten jedoch nur acht echte Cinchonen verbleiben. Von den von Pavon und Tafalla entdeckten Arten sind neuerlich mehrere beschrieben und abgebildet worden. Humboldt, der sich von März 1801 bis December 1802 im westlichen Südamerika aufhielt, in St. Fe Mutis und seine Arbeiten kennen lernte, auch in Ecuador selbst zwei echte Cinchonen auffand, die in seinen *Plant. aequinoctiales* beschrieben und abgebildet sind, klärte nach seiner Rückkehr in einem Aufsatz über die Chinawälder Südamerikas, welcher 1807 im Magazin der Gesellsch. naturf. Freunde zu Berlin publicirt ist, nicht allein den Irrthum Linné's in Bezug auf dessen *Cinch. officinalis*, sondern auch die Verwirrung auf, die in der Kenntniss der Cinchonen dadurch eingetreten war, dass Ruiz die Cinchonen von St. Fe mit den Peruanischen und umgekehrt Zea, ein Schüler von Mutis, die Peruanischen mit denen von St. Fe identificirt hatte. In seinen 1816 erschienenen *Recherches sur le Quinquina* berichtete Laubert über die hauptsächlichsten Chinarinden und deren Abstammung. Die von Jacquin 1754 bis 1759 in Westindien, von St. Hilaire 1816 bis 1822, von Martius und Pohl 1817 bis 1820 in Brasilien entdeckten Cinchonen kommen hier nicht in Betracht, da sie nicht der Gattung *Cinchona* angehören und nur bitter schmeckende, aber keine alkaloidhaltige Rinde liefern. Dagegen brachte Pöppig von seiner 1827 bis 1832 sich über Chili, Peru und den Amazonas erstreckenden Reise zwei echte Cinchonen, *C. micrantha* und *glandulifera* nebst deren Rinden mit, so dass der anatomische Bau derselben bestimmt werden konnte. Eingehender als seine Vorgänger beschäftigte sich Weddell während eines zweijährigen Aufenthalts in Südperu und Bolivia mit der Erforschung der Cinchonen. In seiner 1849 erschienenen *Histoire naturelle des Quinquinas* veröffentlichte er acht neue Cinchonen, stellte die Abstammung der geschätztesten Königschina, der Calisaya, fest, gab über das Vorkommen der Arten und die Einsammlung der Rinde in Peru und Bolivia ausführliche Auskunft, entwickelte den anatomischen Bau der Rinde und erläuterte ihn durch Abbildungen. Er nahm zwar die engere Begrenzung der Gattung *Cinchona* von Endlicher an, hat aber das Verdienst seiner Arbeit durch ungerechtfertigtes Zusammenziehen wahrer, sowie unrichtige Deutung älterer Arten und durch ungenügende Kenntniss der Handelssorten bedeutend geschmälert. Auch Warszewicz brachte aus Südamerika mehrere echte Cinchonen und dazu gehörende Rinden mit, doch ist seine Sammlung durch Sorglosigkeit und Unfälle theils zersplittert, theils unbrauchbar geworden. Eine sehr schöne, mit etwas zu lebhaft colorirten Abbildungen der Rinde begleitete Arbeit über Chinarinden und deren doch nicht immer ganz zuverlässige chemische Constitution ist 1854 von Delondre und Bouchardat erschienen, von denen Ersterer auf seiner Reise von Valparaiso bis Cusco besonders die Handelsverhältnisse und den Werth der Chinarinden erforschte. Besonders wichtig für die Kenntniss der Chinarinden von Neu Granada ist die 1858 erschienene Arbeit [1]) von Karsten, der an Ort und Stelle den Gehalt an Chinabasen der für die Ausfuhr wichtigeren Arten bestimmte, mehrere neue

[1]) Die medicinischen Chinarinden Neu Granadas.

Cinchonen entdeckte und nun über das Vorkommen, die Einsammlung, die Handelsverhältnisse, chemische Constitution und den anatomischen Bau der Rinde Mittheilung machte, und die einzelnen Arten in seiner *Flor. Columbiana* genauer beschrieb und abbildete.

Wenn nun die genannten Arbeiten von Naturforschern ausgehen, welche im Vaterlande selbst die Cinchonen sahen, so ist die Zahl derer, welche in Europa nach trockenen Exemplaren, nach den Handelsrinden oder nach beiden zugleich arbeiteten, so gross, dass nur die, welche eigene Forschungen mittheilten, berührt werden können. Linné's ist schon oben gedacht, seine *Cinch. officinalis* ist theils *C. pubescens* Vahl, theils *C. Condaminea* Humb., seine *C. Caribaea* dagegen eine *Exostemma*. Vahl veröffentlichte in den *Act. soc. hist. nat. Havn.* fasc. 1. seine *Cinchona pubescens*. Lambert beschrieb und bildete in seiner 1797 erschienenen *Descript. of the genus Cinchona C. officinalis* (*Condaminea* Hb.) L., *pubescens* Vahl und einen Blattzweig der durch Brown erhaltenen *C. Tecamez* ab, die übrigen Beschreibungen gehen besonders auf Ladenbergien und Exostemmen; 1821 führte er in seinen *Illustr. of the genus Cinchona* 22 Arten auf, von denen 9 echte Cinchonen sind. Im Jahre 1826 erschien eine sehr eingehende Monographie der Chinarinden von v. Bergen, der nicht allein Alles zusammengetragen hat, was bisher über Cinchonen und ihre Rinden publicirt war, sondern auch, freilich ohne genauere Kenntniss des anatomischen Baues, die erste Feststellung und genaue Beschreibung der Handelsrinden gab, die noch heute allen ähnlichen Arbeiten zu Grunde gelegt werden. Candolle behandelte die Cinchonen rein botanisch und trennte in dem 1830 erschienenen vierten Bande seines *Prodromus* die Gattungen *Remijia* und *Exostemma* Rich. von *Cinchona*; von seinen 18 Arten sind jedoch nur 9 echte Cinchonen. Th. Martius gab 1832 in seiner Pharmakognosie eine auf eigenen Beobachtungen beruhende Uebersicht der Handelsrinden. In seinen *Genera plantarum* theilte Endlicher die Gattung *Cinchona* in zwei durch das abweichende Aufspringen der Frucht bestimmte Untergattungen *Quinquina* und *Cascarilla*. Klotzsch stellte 1846 in dem vierzehnten Bande des Hayne'schen Werkes die Gattungen *Cinchona* (*Quinquina* Endl.) und *Ladenbergia* (*Cascarilla* Endl. und *Buena* Pohl) fest, zählte 16 echte Cinchonen auf und lieferte Beschreibung und Abbildung von *C. purpurea* und *glandulifera*. Schon 1848 hatte Berg den anatomischen Bau der käuflichen Chinarinden zu untersuchen begonnen und war der Erste, welcher im Zusammenhange die Anatomie der käuflichen Chinarinden veröffentlichte. Sehr eifrig für die Bestimmung der Handelsrinden zeigte sich Howard[1]), der seit einer Reihe von Jahren mit Hülfe der Pavon'schen Sammlung seine Entdeckungen im *Pharmaceutical Journal* publicirt und auch die Stammpflanze der *China rubra suberosa*, *Cinchona succirubra* Pav., ausfindig machte, welche Entdeckung von Klotzsch in den Abhandlungen der Berliner Akademie bestätigt wurde. In seiner 1857 erschienenen Pharmakognosie hat Schleiden die Anatomie der Chinarinden besonders berücksichtigt, theilweise eine neue Nomenclatur angenommen und auf die Mängel unserer Kenntniss aufmerksam gemacht. In Heft 14

---

[1]) Es ist ein grosser Uebelstand, dass Howard seine Studien über Chinarinden nicht durch Untersuchung des anatomischen Baues controlirt hat, daher erklären sich auch unrichtige Bestimmungen in der Abstammung von Rinden seiner Sammlung.

bis 15 seiner Darstellung der officinellen Gewächse hat Berg eine Revision seiner Arbeit über Chinarinden unternommen und unterstützt durch die Pavon'sche Sammlung der Rinden und Pflanzen eine Uebersicht des anatomischen Baues sämmtlicher in der genannten Sammlung repräsentirter Cinchonen gegeben, vier Arten abgebildet und den anatomischen Bau der Rinde durch Abbildungen erläutert. Nach dieser Zeit sind auch die drei ersten Hefte der von Howard herausgegebenen neuen Quinologie von Pavon erschienen, in der neun Cinchonen ziemlich roh abgebildet sind.

Obgleich die chemische Literatur über Chinarinde bedeutend umfangreicher ist als die botanische, so lässt sich der historische Ueberblick kürzer fassen, da es sich nur um die erste Entdeckung der Bestandtheile handelt, die weitere Ausführung den betreffenden Artikeln des Wörterbuchs anheimfällt. 1785 fand Hermbstädt, von ihm wesentliches Chinasalz genannt, den chinasauren Kalk; 1791 untersuchte Fourcroy die erste, freilich unechte, Chinarinde von *Exostemma floribundum* Willd; 1795 Hermbstädt Königs- und rothe China; 1793 entdeckte Deyeux und bestimmter 1797 Seguin die Chinagerbsäure; 1799 fand Cornette die eigenthümliche Reaction des Brechweinsteins auf den Chinaauszug; Schrader 1807, Vauquelin 1808 schieden die Chinasäure aus dem Kalksalz. Den harzigen extractiven Stoff, welchen Fourcroy und später Vauquelin fanden, betrachtete Pfaff unter der Benennung Chinastoff als den eigentlichen bitteren Extractivstoff; 1810 stellte Reuss aus der rothen China Chinabitter und Chinaroth dar. Zu dieser Zeit, zehn Jahre vor Entdeckung der Alkaloide unternahm Berzelius die quantitative Untersuchung einer gelbbraunen China und fand: 0,5 grünes weiches Harz, das bald erhärtete, 7,35 Chinagerbsäure, 6,87 bitteres syrupartiges (die Basen enthaltendes) Extract, 2,5 chinasaures Kali und Kalk, durch etwas Extractabsatz gefärbt, 1,25 Extractabsatz durch kohlensaures Kali ausgezogen, 2,70 stärkeartiges Gummi, 73,75 Holzfaser. 1811 entdeckte Gomez das Cinchonin, welches nach Pellétier und Caventou das freilich noch unreine Alkaloid war, von Pfaff dagegen als Chinaharz bezeichnet wurde. 1816 berichtete Trommsdorff über ein butterartiges Oel von dem Geruch der China, welches er bei der Destillation von brauner Chinarinde mit Wasser erhalten hatte. Obgleich Sertürner schon 1804 bei der Entdeckung der Mekonsäure die Existenz einer organischen Base im Opium behauptet hatte und sie 1816 als Morphium nachwies, man also auch bei anderen wirksamen Körpern auf Existenz einer solchen vorbereitet war, so war es doch bis 1820 noch nicht gelungen ein Alkaloid in der China aufzufinden. Houtton-Labillardière wurde zuerst auf die alkalische Reaction des nach Gomez dargestellten Cinchonin aufmerksam und theilte seine Beobachtung den mit der Untersuchung der China beschäftigten Pellétier und Caventou mit, die auch 1820 zuerst das Cinchonin und bald darauf das Chinin als wahre Pflanzenbasen entdeckten und eine qualitative Untersuchung von grauer, gelber und rother China ausführten, nach der sie folgende Bestandtheile angaben: Cinchonin und Chinin an Chinasäure gebunden, chinasaurer Kalk, Chinaroth, auflösliche rothe färbende Materie (Gerbsäure), fette Materie, gelbe färbende Materie, Gummi, Stärkemehl und Holzfaser. Die von Pellétier und Caventou 1821 in der *China nova* gefundene Chinovasäure wurde von Schwarz 1851 auch in der Königschina

entdeckt und 1859 von Hlasiwetz als ein Glucosid nachgewiesen. 1822 veröffentlichte Bucholz die erste quantitative Untersuchung von Loxachina, als Bestandtheile wurden gefunden: 0,36 Cinchonin, 1,17 Chinasäure, 1,30 chinasaurer Kalk, 9,97 hartes Harz (Chinaroth), 1,56 bitteres Weichharz, 0,78 Fett mit Chlorophyll, 5,80 Chinagerbsäure mit etwas Chlorcalcium, 4,43 Gummi, Spuren von Stärke, 74,43 Holzfaser. 1828 glaubte Sertürner ein drittes Alkaloid, Chinoidin, entdeckt zu haben, das sich aber als solches nicht bestätigte. Auch Henry und Delondre stellten 1833 eine neue Base, das Chinidin, auf, das sie aber später selbst für Chinin erklärten. Das Phlobaphen, ein Farbestoff, welchen 1844 Hofstetter und Staehelin in gelber China gefunden hatten, ist, nach Reichardt, nur ein Huminkörper. Verschieden von den obengenannten Basen ist das Chinidin (Pasteur's Cinchonidin), welches Winckler 1847, 1848, Leers 1853 und Andere in gelben aus Neu Granada stammenden Chinarinden und neuerlich de Vry in cultivirter Calisaya-China gefunden haben. 1847 entdeckte van Heijningen zwei krystallisirbare Modificationen des Chinin von verschiedenem Wassergehalt, die er β Chinin (Chinidin von Pasteur S. 991) und γ Chinin (s. unter Chinin) nannte. Hlasiwetz erhielt beim Umkrystallisiren des käuflichen Cinchonin eine Base die er Cinchotin nannte. Pasteur nahm gleichfalls mehrere Modificationen der Chinabasen an und zwar vom Chinin das Chinicin und Chinidin (von Henry), vom Cinchonin das Cinchonicin und Cinchonidin (Chinidin von Winckler), von denen er die je drei isomeren durch das Drehungsvermögen unterschied. Schwabe glaubt noch ein eigenthümliches β Cinchonin (s. d. Art.) gefunden zu haben. 1850 veröffentlichte Puttfarken eine Arbeit über den Aschengehalt der Chinarinden. 1855 erschien die Monographie von Reichardt, in der neben einer kritischen Darstellung der früheren chemischen Arbeiten eigene genaue Untersuchungen der unorganischen und organischen Bestandtheile verschiedener Handelsrinden und auch in Bezug auf ihre Schichten gegeben, als neue Bestandtheile Ammoniak, Oxalsäure, Zucker, Wachs und Huminsäure aufgeführt, dagegen das Fett (Wachs mit Chinovasäure) Stärke und Gummi als Bestandtheile gestrichen werden. — Der Zucker ist unzweifelhaft während der Untersuchung aus dem Amylum entstanden und ist es leicht erklärlich, dass die mit Kalilauge erweichten mikroskopischen Präparate das Amylum nicht mehr erkennen lassen, das bei einer allein in Wasser aufgeweichten Scheibe leicht durch Jodlösung nachgewiesen werden kann. 1856 gab Reichel[1]) seine Arbeit über Chinarinden und deren chemische Bestandtheile heraus. 1860 hat de Vry die Untersuchungen veröffentlicht[2]), die er auf Java mit der daselbst cultivirten *Cinchona Calisaya* angestellt hat. Er fand: gewöhnliches Chinin, krystallisirbares Chinin (γ Chinin v. Heijningen?), Chinidin, Cinchonin, Chinovasäure; Chinagerbsäure ist auffallender Weise nicht erwähnt. Die Stammrinde enthielt 3,90 Proc. Chinin und Chinidin, die Wurzelrinde 1,136 Proc. rohe Alkaloide, das Wurzelholz 0,06 Proc. derselben und zwar vorwaltend Cinchonin, das Stammholz 0,08 Proc. Chinin und Cinchonin, junge Zweige enthielten eine Spur, die Blätter gar kein Alkaloid. Chinovasäure war im Holz reichlicher als in der Rinde, im Wurzelholz am reichlichsten und auch, freilich in

---

[1]) Leipzig 1856, Engelmann. — [2]) Bonplandia T. VIII, p. 270.

geringer Menge, in den Blättern vorhanden. Diese Arbeit ist sehr wichtig, da sie gewisse Hypothesen vernichtet, doch ist hier nicht der Ort darauf einzugehen. Die Rinde von *C. lucumaefolia*? gab nur 0,4 Proc. rohe Alkaloide.

Die echten Cinchonen bewohnen die bewaldeten Abhänge der Cordilleren vom westlichen Venezuela bis zum nördlichen Bolivia, vom 10. Grad nördl. Br. bis 19. Grad südl. Br., indem sie einen schmalen Gürtel von etwa 6400 Fuss senkrechter Ausdehnung einnehmen. Dieser bildet entsprechend dem Gebirgszuge einen Bogen, welcher seine Convexität nach Westen richtet und dessen mittlerer und westlichster Punkt unter dem 4. Grad südl. Br. und dem 64. Grad westl. Länge gegen Loxa liegt, das nördlichste Ende gegen den 49. Grad, das südlichste gegen den 45. Grad westl. Länge. Die Breite dieses Gürtels ist in der Mitte veränderlich, nach beiden Enden verschmälert, der östliche Abhang ist reich an Cinchonen, während der westliche nur einige Grade vom Aequator und zwar mehr nach Norden als nach Süden Cinchonen hervorbringt. Die alkaloidreichen für den Handel allein in Betracht kommenden Arten (*Cascarillo's fino's*) finden sich indessen und zwar meist zerstreut nur vom 7. Grad nördl. Br. bis 15. Grad südl. Br. und nehmen, da sie ein feuchtes kühles Klima verlangen, die Region von etwa 11150 bis 6400 Fuss über der Meeresfläche ein, während die minder geschätzten (*Cascarillo's bobo's*), daher nicht zur Ausfuhr geeigneten Arten, welche mehr Wärme und Trockenheit verlangen, von jener unteren Grenze bis etwa 4800 Fuss über der Meeresfläche niedersteigen. Mit diesen kommen schon die *Ladenbergien* in Gemeinschaft vor, deren Verbreitungsbezirk sich etwa noch 2000 Fuss niedriger innerhalb der Tropen durch das Festland erstreckt, wogegen die Exostemmen nur die heisse Zone und nicht allein des Continents, sondern auch der Inseln bewohnen. Versuche, die geschätztesten Cinchonarten auch in anderen Welttheilen zu cultiviren, sind in Algerien und auf Java angestellt, von ersteren hat man nichts weiter gehört. Auf Java liess die holländische Regierung durch Hasskarl 1853 Pflanzungen anlegen, die jetzt durch Junghuhn fortgeführt werden und nach dessen Bericht sich in blühendem Zustande befinden[1]).

Auf Befehl der englischen Regierung hat man auch die Anpflanzung der Cinchonen in Ostindien versucht[2]).

Die Einsammlung der Rinde geschieht in Neu-Granada nach Karsten zu jeder Jahreszeit, in Peru und Bolivia nach Weddell mit Ausnahme der Regenzeit. Die Rindenschäler oder *Cascarilleros*, meist im Dienst eines Handlungshauses oder wie in Bolivia einer Compagnie, erkennen die Bäume an der Farbenänderung, die die verwundete Rinde durch Oxydation der Gerbsäure sogleich an der Luft annimmt, in der Ferne schon an dem eigenthümlichen Schimmer der Blätter. Man hat die feste Beschaffenheit, die schmale Form, die Gegenwart der Grübchen in den Nervenwinkeln und die kurze dicke Kapsel als Hauptkennzeichen einer guten Cinchone angegeben, leider aber sind diese Verhältnisse trüglich. In Neu-Granada schält man jetzt vorzugsweise nur *C. lancifolia* und neuerlich, nach Karsten, auch *C. corymbosa*;

---

[1]) Cosmos par Moigne 1861, p. 149; Ausland 1857, S. 390; 1860, S. 755; Buchner's N. Repert. Bd. VII, S. 30; Bd. IX, S. 549. — [2]) Pharm. Journ. and Transact. July 1859, p. 20; Archiv d. Pharm. Bd. CI, S. 366.

C. cordifolia, welche eine *China flava dura* und *C. Tucujensis*, welche, nach Karsten, China von Maracaibo liefert, werden jetzt fast ganz vernachlässigt. Man benutzt nur die von der Borke grossentheils befreite Stammrinde und die der stärkeren Aeste, trocknet sie in eigenen Schuppen vorsichtig über Feuer innerhalb drei bis vier Wochen und gewinnt den dritten Theil des frischen Materials. Nach Karsten liefert ein Baum von 60 Fuss Höhe und 5 Fuss Durchmesser etwa 10 Centner trockene Rinde, doch sind solche Exemplare nicht häufig. In Ecuador und Nordperu sammelt man nach altem Herkommen vorzüglich nur die Astrinden, in Südperu und Bolivia Stamm- und Astrinden. Das Trocknen geschieht hier an der Sonne entweder an Ort und Stelle oder in tiefer gelegene trocknere Gegenden. Nach Pasteur ist das Trocknen an der Sonne nachtheilig (s. unter Chinin).Gewöhnlich sucht man die Rinde in schönen wohlerhaltenen Exemplaren zu versenden, in Popayan jedoch wird sie zusammengestampft, um das Volumen zu vermindern. Sie wird auf verschiedene Weise in Säcke, Wachstuch, Kisten, Trommeln oder Seronen von Büffelhaut verpackt. Die Händler von Popayan senden die Rinde nach Buenaventura oder schaffen sie nach dem Magdalenenthal, wo sie auf der Wasserstrasse wie die von St. Fe über Honda nach Carthagena, Savanilla oder St. Martha geht. Die Rinden von Ecuador werden über Guayaquil oder Payta, die Perurinden über Lima (Callao) und die Bolivianischen von Arica oder auch von Cobija ausgeführt.

In Bezug auf den anatomischen Bau besitzen nur die jüngeren Rinden alle drei Rindenschichten, die älteren bestehen aus dem von Borke oder Kork bedeckten Bast oder aus dem Bast allein. Der Kork entsteht schon im ersten Jahre unter der dann bald verschwindenden Epidermis und ist gewöhnlich ein tafelförmiges inhaltsleeres oder mit einer braunrothen Substanz erfülltes Periderm, seltener ein wahrer Schwammkork aus schlaffen, ziemlich weiten, blassbräunlichen, inhaltsleeren Zellen. Die Mittelrinde ist ein Parenchym, dessen tangential gestreckte Zellen durch einen braunrothen Inhalt gefärbt sind, und Amylum, bei ganz dünnen Rinden auch Chlorophyll enthalten, zuweilen aber mit äusserst kleinen Krystallen von oxalsaurem Kalk ganz erfüllt sind. Häufig verdickt sich die Wandung vereinzelter oder der Mehrzahl der Zellen mehr oder weniger vollständig, so dass wahre Steinzellen oder, wenn noch eine mit braunrothem Inhalt erfüllte Höhlung zurückbleibt, Saftzellen [1]) gebildet werden, diese sind gewöhnlich mehr tangential gestreckt als die benachbarten unverdickten Zellen, zuweilen ausserordentlich breit. An der Grenze der Mittelrinde gegen die Innenrinde findet sich bei einigen Arten ein lockerer Kreis weiterer oder engerer von einer eigenen Membran umkleideter Saftröhren (Milchsaftzellen, Schleiden). Die Mittelrinde verdickt sich weiter nicht, sondern erweitert sich nur, indem sich die Zellen nur durch Bildung von Scheidewänden in radialer Richtung theilen. Später stirbt die Mittelrinde durch Bildung von Korklagen allmälig ab und wird endlich abgeworfen. Die Innenrinde oder der Bast entsteht aus dem Cambium, welches Holz und Rinde trennt, ist bei jüngeren Rinden sehr dünn, bei älteren oft nur allein vorhanden und zeigt in den verschiedenen Entwickelungsstufen häufig bedeutende Verschiedenheit. Sie

---

[1]) Schleiden nennt diese Zellen Harzzellen, eine falsche Bezeichnung, da die Chinarinde kein Harz enthält.

besteht aus einem Parenchym, dessen in die Länge gestreckte Zellen gewöhnlich durch einen braunrothen amorphen Inhalt gefärbt sind und sehr kleine Stärkekörner, seltener und dann ausschliesslich ein Krystallmehl enthalten (Krystallzellen, Schleiden) und wird durch Markstrahlen in meist ungleich breite Baststrahlen gesondert, in welchen die Bastzellen in mehr oder weniger radialen Reihen oder zerstreut oder zu Gruppen vereinigt stehen. Auch hier verholzen nicht selten einzelne Zellen der Markstrahlen wie des Bastparenchyms. Ganz verschieden von diesen flachen tangentialgestreckten oder quadratischen Steinzellen finden sich bei einigen Cinchonen, z. B. bei *C. lancifolia*, stabförmige, dünne, vertical gestreckte, an beiden Enden abgestutzte, verholzte Zellen (Faserzellen, Schleiden), welche im Querschnitt Aehnlichkeit mit sehr dünnen Bastzellen haben, aber ein grösseres Lumen zeigen und nicht so scharfkantig sind. Die Markstrahlen kommen von doppelter Art vor, die grossen treten gleich mit meist drei Zellenreihen aus dem Holz in die Rinde und bestehen zuerst aus schmalen radial gestreckten Zellen, die sich jedoch allmälig verbreitern, tangential gestreckt werden und so in die Mittelrinde übergehen; sie sind oft ziemlich genähert, zuweilen aber, indem sie sich in einzelne Zellenreihen auflösen und dadurch als grosse Markstrahlen verschwinden, weit von einander entfernt. Die kleinen Markstrahlen finden sich zwischen den grossen in grösserer oder geringerer Anzahl und sind nicht selten so genähert, dass sie nur durch eine Reihe von Bastzellen geschieden sind, sie treten stets mit einer Reihe von Zellen in die Rinde, bleiben auf diese beschränkt oder theilen sich wohl in zwei Reihen, gewöhnlich aber verbreitern sie sich keilförmig gegen die Mittelrinde. Die Vermehrung dieser Zellen beruht darauf, dass die einzelne Zelle breiter wird, bis sie fast die doppelte Breite erhalten hat, dann sich aber durch eine radial verlaufende Scheidewand in zwei neben einander stehende Tochterzellen theilt, welche später dieselbe Entwickelungsweise befolgen. Die Bastzellen sind bei allen echten Cinchonen mit Ausnahme der innersten unmittelbar an dem Cambium gelegenen vollständig verholzt, so dass das Lumen nur als ein dunkler Punkt erscheint, oft in derselben Rinde dünner oder dicker, meist verkürzt, immer gegen beide Enden verschmälert, von gelblicher, gelber oder orangerother Farbe, mit deutlichen Verdickungsschichten und Porencanälen versehen, zerstreut stehend, reihen- oder gruppenweise geordnet. Die Dicke der Bastzellen giebt kein untrügliches Kennzeichen für die Güte der Chinarinde. Einige Cinchonen bilden früher, andere später Borke. Die Borke entsteht dadurch, dass sich dünne bogenförmige mit dem convexen Rücken nach innen gekehrte Korkschichten innerhalb der lebensthätigen Rinde bilden und, da durch den Kork kein Saftaustausch stattfindet, die ausserhalb liegende daher bald absterbende Rindenlage abgliedern, indem nun allmälig von aussen nach innen fortschreitend stets neue, von den älteren durch Rinde getrennte Korklagen entstehen und sehr bald auch in die Innenrinde dringen, so häuft sich ausserhalb der lebenden Rinde, die, wenn nicht vom Cambium aus eine bedeutend schnellere und mächtigere Erneuerung derselben ausginge, zuletzt völlig verschwinden müsste, eine Anzahl abwechselnder Lagen von abgestorbenem Rindengewebe und Kork, die Borke, meist in Schuppen zersprengt an, welche entweder längere Zeit bleiben oder bald abgeworfen werden. Da allein in der Innenrinde Bastzellen vorkommen,

so lässt sich für jede Rinde leicht bestimmen, ob sie mit einer Mittelrinde versehen ist oder nicht; reichen nämlich die Bastzellen bis zur äussersten Korkschicht, so war die Mittelrinde durch Bildung von Borke schon abgeworfen. Aus seiner Untersuchung der Rindenschichten schliesst Reichardt, dass Cinchonin mehr in den äusseren, Chinin mehr in den inneren Rindenschichten vorkomme, indessen ist dieser Gegenstand noch nicht abgeschlossen. Ob die Alkaloide an Chinasäure oder an Gerbsäure gebunden sind, hat sich noch nicht feststellen lassen.

Nach dem anatomischen Bau der bedeckten Rinde lassen sich die Cinchonen folgendermaassen übersichtlich zusammenstellen:

I. Saftröhren und Stein- oder Saftzellen zugleich vorhanden.

A. Saftröhren weit; Stein- oder Saftzellen reichlich vorhanden; Bastzellen in Gruppen oder vereinzelt.

1. *C. Pelletieriana* Wedd. (*C. viridiflora* Pav.?): Borke; Saftzellen auch im äusseren Theil des Bastes, Bastzellen stark, meist in Gruppen vereinigt; stabförmige Steinzellen im Bast. 2. *C. ovata Fl. Peruv.* (*C. parabolica* Pav.?): Periderm farblos; Saftzellen wohl in der Mittelrinde, im Bast gewöhnlich nicht vorhanden; Bastzellen ziemlich dünn, gehäuft oder vereinzelt; stabförmige Steinzellen fehlend. 3. *C. umbellulifera* Pav.: Periderm farblos; Markstrahlen vorwaltend, weitzellig; Baststränge zwischen denselben engzellig, mit einer Reihe von entfernt stehenden, dickeren oder dünneren Bastzellen.

B. Saftröhren mittelmässig.

1. *C. conglomerata* Pav.: Periderm braunroth, Saftzellen reichlich im äusseren Theil des Bastes; Markstrahlen nach vorn sehr verbreitert; Baststränge engzellig, Bastzellen dünn, in unregelmässigen Reihen. 2. *C. purpurea Fl. Peruv.* *C. decurrentifolia* Pav.?): Kork farblos; Saftzellen auch in dem äusseren Theil des Bastes; Markstrahlen nach vorn keilförmig erweitert; Bastzellen zuerst dick und gedrängt, später in unregelmässigen Reihen und dünner, aber ungleich; stabförmige Steinzellen und Krystallzellen ziemlich reichlich. 3. *C. suberosa* Pav.: Borke; Saftröhren früh mit der Borke abgeworfen; Saftzellen auch im äusseren Theil des Bastes vorhanden; Markstrahlen nach vorn keilförmig erweitert; Bastzellen gross, genähert und in Reihen.

C. Saftröhren eng.

1. *C. amygdalifolia* Wedd.: Borke; Saftzellen auch im äusseren Theil des Bastes; kleine Markstrahlen zahlreich; weitzellig; Baststrahlen schmal engzellig, Bastzellen dünn, meist in Doppelreihen, auch in Gruppen; stabförmige Steinzellen im Bast. 2. *C. corymbosa* Karst.: Borke; Markstrahlen vorwaltend; Baststrahlen engzellig, Bastzellen dünn, in unregelmässigen Reihen oder in Gruppen. 3. *C. Palton* Pav.: Kork farblos; Steinzellen auch im äusseren Theil des Bastes; Markstrahlen weitzellig, nach vorn keilförmig; Bastzellen dick, in Bündeln oder vereinzelt.

II. Saftröhren vorhanden, Saft- oder Steinzellen fehlend.

A. Saftröhren ziemlich weit.

1. *C. lutea* Pav.: Periderm stark, braunroth; Bast ziemlich deutliche concentrische Schichten bildend, Bastzellen dick, oft sehr genähert, gegen das Holz spärlicher und dünner, überhaupt an beiden Enden in eine lange dünne Spitze auslaufend. 2. *C. rufinervis* [1]): Borke, Markstrahlen vorwaltend, weitzellig, Baststränge engzellig, mit einer bis zwei unregelmässigen Reihen von Bastzellen, stabförmige dünne Steinzellen im Bast. 3. *C. Calisaya* Wedd.: Saftröhren in jungen Rinden einen ziemlich dichten Kranz bildend, mit der Bildung der Borke abgeworfen; Markstrahlen in jüngeren Rinden vorwaltend, weitzellig, Baststränge engzellig, in älteren grosse Markstrahlen aus meist drei Reihen radial gestreckter Zellen, kleine

---

[1]) Stammt die Rinde der Howard'schen Sammlung von Weddell's Pflanze, so ist diese keine Varietät der *C. ovata*, sondern eine gute Art.

Markstrahlen nicht auffallend, Bastzellen dick, in unregelmässigen Reihen, gelb. 4. *China rubra dura:* Saftröhren einen lockeren Kranz bildend, ältere zuweilen durch Zellen ausgefüllt; Markstrahlen vorwaltend weitzellig; Baststränge engzellig, Bastzellen in meist sehr regelmässigen Reihen, dick, roth. 5. *C. scrobiculata* Hb. Bpl.: Borke; Saftröhren entfernt, lange dauernd; Bastzellen dünn, gelb, in Reihen.

B. Saftröhren eng.

1. *C. glandulifera Fl. Peruv.*: Periderm schwarzbraun; Saftröhren zuweilen etwas erweitert, in mehren Reihen; kleine Markstrahlen sehr entwickelt, weitzellig; Baststränge schmal, engzellig, Bastzellen in unregelmässigen ärmlichen Reihen. 2. *C. Uritusinga* Pav.: Borke; kleine Markstrahlen nach vorn erweitert; Baststränge mit wenig kleineren Zellen; Bastzellen zumal gegen das Holz in deutlichen Reihen, gegen die Mittelrinde oft paarweise neben einander gestellt, ziemlich dick. 3. *C. Obaldiana* Kl.: Borke; Zellen der Baststränge wenig enger als die der Markstrahlen; Bastzellen ziemlich dick, in unregelmässigen Reihen, zuweilen in derselben Reihe genähert; stabförmige Steinzellen im Bast. 4. *C. australis* Wedd.: Periderm braunroth; Bastzellen dünn, in deutlichen Reihen. 5. *C. heterophylla* Pav. (*C. Pelalba* Pav.?): Periderm braunroth; Bastzellen in Gruppen oder auch vereinzelt.

III. Saftröhren und Stein- oder Saftzellen fehlend.

1. *C. nitida Fl. Peruv.*: Periderm braunroth; kleine Markstrahlen allmälig nach vorn verbreitert, weitzellig; Bastzellen zuerst in Gruppen, später in Reihen, nicht selten periodisch dicker und dünner. 2. *C. Chahuarguera* Pav.: Periderm braunroth, später Borke; Zellen der kleinen einander genäherten Markstrahlen erweitert; Bastzellen in Reihen, zuweilen unmittelbar an einander gerückt und nicht selten mit einer benachbarten zu einer Gruppe vereinigt; stabförmige Steinzellen im Bast. 3. *C. micrantha Fl. Peruv.*: Borke; Markstrahlen breit keilförmig nach vorn erweitert, mit weiten Zellen; Baststränge engzellig, Bastzellen ziemlich stark, oft zu zwei bis vier vereinigt. 4. *C. hirsuta Fl. Peruv.* Bastzellen dünn, sehr sparsam; stabförmige Steinzellen im Bast, sonst wie *C. micrantha.* 5. *C. lanceolatae varietas* Pav.: Borke; Bastzellen in Reihen, zahlreiche dünne stabförmige Steinzellen im Bast. 6. *C. succirubra* Pav.: Kork sehr dick; Bastzellen dick, sehr häufig in Doppelreihen, roth.

IV. Saftröhren fehlend, Saft- oder Steinzellen vorhanden.

1. *C. cordifolia* Mut.: Periderm farblos, später Kork; Steinzellen tafelförmig-quadratisch, ziemlich früh verschwindend, nicht im Bast vorhanden; Markstrahlen vorwaltend; Bastzellen in unter sich entfernten einzelnen Reihen, zuerst sehr vereinzelt, in alten Rinden gegen das Holz mehr genähert; stabförmige Steinzellen im Bast. 2. *C. lancifolia* Mut.: Kork farblos, später Borke; Saft- oder Steinzellen häufig, meist sehr bedeutend tangential gestreckt, gewöhnlich eine zusammenhängende Schicht bildend, die sich auch weit in den Bast fortsetzt; kleine Markstrahlen weitzellig, sehr entwickelt; Bastzellen in einfachen oder Doppelreihen; stabförmige dünne Steinzellen im Bast häufig. 3. *C. subcordata* Pav.: Periderm farblos, dick; kleine Markstrahlen wenig entwickelt, Bastzellen dick, in Reihen oder zu mehreren in Gruppen. 4. *C. microphylla* Pav.: Borke; Saft- oder Steinzellen keine zusammenhängende Schicht bildend, nur spärlich oder gar nicht im Bast vorkommend; Markstrahlen erweitert; Baststränge engzellig, Bastzellen in Gruppen. 5. *C. macrocalyx* Pav. (*C. globulifera* Pav.?): Kork; Steinzellen keine zusammenhängende Schicht bildend, zuweilen sehr spärlich; kleine Markstrahlen weitzellig; Bastzellen in Gruppen. 6. *C. stuppea* Pav.: Periderm braunroth; Steinzellen zu einer Schicht vereinigt, auch in dem äusseren Theile des Bastes vorhanden; Markstrahlen nach aussen keilförmig erweitert, weitzellig; Bastzellen in Gruppen, tief orange. 7. *C. lucumaefolia* Pav.: Borke dick, sonst wie die vorhergehende.

Die Handelsrinden theilt man in echte und falsche Chinarinden.

I. Echte Chinarinden.

Sie stammen von der Gattung *Cinchona*, finden sich in Röhren (gerollte bedeckte China) oder in flachen, auch rinnenförmigen, häufig von der Borke entblösten Stücken (flache unbedeckte China), besitzen

eine mehr oder minder splitterig-faserige Textur, enthalten Chinabasen (Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin u. a.), geben, nach Grahé, gröblich zerstossen und trocken in einem Reagenzglase erhitzt, einen rothen Theer; im anatomischen Bau zeichnen sie sich durch dickwandige, vollständig verholzte, mit deutlichen Schichten und Porencanälen versehene Bastzellen aus, welche vereinzelt, in radialen Reihen oder Gruppen vereinigt stehen, aber keine concentrische Ringe bilden. Sie zerfallen nach dem allgemeinen Farbenton I. in braune oder graue, II. in gelbe oder orangerothe und III. in rothe Rinden[1]):

I. Braune oder graue Chinarinden, *China fusca* s. *grisea*. Es sind Astrinden, daher in Röhren, aussen weisslich, grau, graubraun oder braun, zuweilen schwarz gefleckt, zart rissig, im Bruch eben, nur nach innen splitterig, enthalten vorwaltend Cinchonin. Dahin gehören:

1. Huanoco-China: Röhren von 2 bis 12 Linien Durchmesser, aussen blass röthlich-braun, mit weisslichem Ueberzuge, zart querrissig, mit vorwaltenden Längsfurchen und Längsrunzeln versehen, innen hell zimmtbraun, mit dunklerem Harzringe unter dem Periderm. Es sind die jüngeren Rinden von *C. micrantha*, *subcordata*, *suberosa* und *umbellulifera*. Die häufig vorkommenden Röhren der letztgenannten Art sind gewöhnlich mit sehr breiten flachen Längsfurchen versehen, so dass sie fast kantig erscheinen. Eine geringere Sorte liefert *C. purpurea*. Sie kommt aus der Peruanischen Provinz Huanoco über Lima in Kisten in den Handel und enthält häufig *China Huamalies* und *Jaen pallida* beigemengt.

2. Loxa-China: Röhren von 2 bis 12 Linien Durchmesser, aussen grau oder graubraun, mit weisslichen, schwarz- oder graubraunen Stellen, vorwaltend mit zarten, mehr oder weniger ringförmigen und unter sich entfernten Querrissen und mit Längsrunzeln versehen, innen zimmtbraun, mit dunklerem Harzring unter dem Periderm. Dahin gehören die jüngeren Rinden von *C. Uritusinga*, *Condaminea*, *Chahuarguera*, *macrocalyx*, *conglomerata*, *glandulifera*, *heterophylla*, *hirsuta*, *Palton*, *microphylla*. Sie stammt aus Ecuador und wird in Kisten oder Seronen aus Guayaquil oder auch von Payta oder Lima ausgeführt.

---

[1]) Es ist hier die alte Nomenclatur beibehalten, weil in Deutschland wenigstens unter denselben Hauptbenennungen dieselben Droguen verstanden werden. Wissenschaftlicher wäre es freilich, die Rinde auf ihre Stammart zurückzuführen und nach dieser zu benennen, aber einstweilen kann davon noch nicht die Rede sein, denn 1. sind die Handelssorten aus Ecuador und Peru Gemenge von Rinden verschiedener Arten; 2. sind die Stammpflanzen mehrerer Chinarinden und gleichfalls die Rinden mehrerer Arten noch gar nicht bekannt; 3. fehlen zur Zeit noch Entwickelungsstufen der Rinde sonst bekannter Arten. Unsere genauere Kenntniss vieler Chinarinden datirt erst von dem Zeitpunkt her, dass einerseits die reisenden Naturforscher mit den Pflanzenexemplaren auch die Rinden mitbrachten, andererseits dass die Rinden der Sammlungen von Ruiz und Pavon genauer angesehen und anatomisch untersucht wurden. Aber wie leicht ist nicht gerade bei diesen, die durch so viele Hände und nicht immer von Sachverständigen gegangen sind, durch blosse Sorglosigkeit in der Aufbewahrung oder Unkenntniss eine Verwechselung möglich? So z. B. giebt Schleiden für *C. micrantha* folgende Diagnose: Harzzellen zahlreich, dickwandig, Krystallzellen zahlreich, Milchsaftzellen viele, gross, Bast wie bei *C. Calisaya;* Karsten erwähnt der Harzzellen gar nicht, giebt aber bald verkümmernde Saftfasern und zu kleinen Bündeln vereinigte Bastzellen an; Berg fand bei einem mit Blättern und Blüthen versehenen, also unzweifelhaft richtigen Exemplar weder Saftröhren noch Saft- oder Steinzellen. *Cinch. Chahuarguera* in Berg's Darstellung nach einem Pavon'schen Originalexemplar abgebildet und dieselbe Pflanze nach derselben Autorität bei Howard sind ganz verschiedene Arten.

3. Pseudo-Loxa-China: Röhren von 2 bis 12 Linien Durchmesser, aussen vorwaltend schwarz oder dunkelbraun, seltener stellenweise weisslich überflogen, mit regelmässigen, ziemlich tiefen, sehr genäherten, an den Rändern aufgeworfenen Querrissen und zahlreichen anastomosirenden Längsrunzeln versehen, so dass die Oberfläche schuppig-runzlig erscheint, innen dunkel zimmtbraun, ohne Harzring. Es sind die jüngeren Rinden von *C. nitida*, *stuppea*, *scrobiculata*. Sie findet sich gewöhnlich als Beisorte der *China Loxa*, ist jedoch weit ärmer an Chinabasen.

4. Huamalies-China: Röhren von $^1/_4$ bis $1^1/_2$ Zoll Durchmesser oder rinnenförmige Stücke, aussen rein leberbraun, selten stellenweise blassgelblich oder schwarzbraun, mit vorherrschenden, etwas wellenförmigen Längsrunzeln oder Leisten und mit rundlichen oder ovalen, oft sehr gedrängt stehenden weichen Korkwarzen oder Höckern, innen braun, ohne Harzring. Es sind die stärkeren Rinden von *C. micrantha*, *glandulifera*, *Palton* und *lanceolata*. Hierher gehört auch ein grosser Theil der Carabaya-China. Sie ist eine gewöhnliche Beimengung der *China Huanoco*, kommt aber auch für sich über Lima in den Handel.

5. Blasse Jaën-China: Röhren von 2 bis 12 Linien Durchmesser, oft bogenförmig gekrümmt, aussen schmutzig gelblich grau, mit grauen oder braunen Stellen, ziemlich eben oder mit zarten Längsrunzeln und feinen Querrissen, innen rothbraun, ohne Harzring, aber mit glänzenden Punkten, im Bruch nach innen ungleich- und grobsplitterig. Sie stammt von *C. viridiflora* Pav., doch finden sich auch Rinden von *C. ovata*, *purpurea* und einer Varietät der *C. lucumaefolia*. Nach Weddell ist seine *C. pubescens*, die jedoch nicht die Vahl'sche ist, die Stammpflanze. Sie kommt aus Ecuador und wird in Kisten über Payta oder Lima ausgeführt, auch ist sie zuweilen der Huanoco beigemengt.

II. Gelbe oder orangefarbene Chinarinden, *China flava* s. *aurantiaca*. Hierher rechnet man die Rinden des Stamms und stärkerer Aeste von vorherrschend gelber oder orangegelber Farbe und, da sie aus dem Bast allein oder doch überwiegend aus demselben bestehen, von faseriger oder splitteriger Textur. Sie enthalten vorwiegend Chinin und Chinidin. Dahin gehören:

1. Königs-China, *China regia*: Röhren mit spröder, dunkelfarbiger, tiefrissiger Borke oder von der Borke grossentheils befreite, mehr oder minder flache, oberseits mit flachen, von abgelösten Borkenschuppen herrührenden Borkegruben versehene, feste, zimmtbraune Baststücke, mit splitterigem Bruch. — Die Stammrinden der Cinchonen aus Ecuador und Peru, welche in ihren jüngeren Aesten die graue oder braune China liefern, haben in Deutschland wenigstens von früher Zeit an den Namen Königschina geführt und finden sich heute noch im Kleinhandel, obgleich man jetzt die Bolivianische Calisayarinde allein darunter verstanden wissen will. Es lassen sich unterscheiden:

a. Echte Calisaya-China von *C. Calisaya* [1]) Wedd. in Bolivia und Südperu, mit einem harten, dichten, schweren, zimmtbraunen, im Bruch kurz- und glassplittrigen Bast. Sie kommt in zwei Formen vor: *α*. Bedeckte oder gerollte Calisaya-China, *Ch. Calisaya tecta* s. *convoluta*. Die Astrinde in Röhren von $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, $^1/_2$ bis 3 Linien dick, aussen milchweiss oder, wo der Ueberzug fehlt,

[1]) Calisaya ist nach Humboldt der Name einer im südlichen Peru liegenden Provinz, Weddell hat nichts von derselben erfahren können.

dunkel kastanienbraun, mit starken Längsleisten und tiefen Längs- und Querrissen versehen, welche viereckige Felder abgrenzen; die dicke spröde Borke ist heller und dunkler geschichtet. Dieser Rinde äusserlich sehr ähnlich ist die der *C. lanceolata* Pav., bei der sich jedoch die Borke nicht schuppenförmig, sondern vollständig von dem Bast trennt, der aussen die Eindrücke der Risse zeigt und in Consistenz, Farbe und Textur völlig verschieden ist. β. Unbedeckte oder flache Calisaya-China, *Ch. Calisaya nuda* s. *plana*. Flache, bis 1 Zoll dicke Bastplatten, oft noch stellenweise mit der geschichteten Borke bedeckt und, wo diese fehlt, mit flachen Borkegruben versehen. Diese letztere ist die alkaloidreichste Chinarinde und daher zu dispensiren, wenn *China regia* verlangt wird. Sie wird in Seronen von Arica, auch von Cobija ausgeführt. Die Borke besteht aus abgestorbenem schlaffen, braunen Rindenparenchym, welches von schwarzbraunen Peridermlagen durchzogen ist; die Bastzellen stehen in unterbrochenen radialen Reihen, sind dick und gelb.

b. *Ch. Calisaya morada* von *C. Boliviana* Wedd. Grosse, flache, leicht zerbrechliche, 2 Linien dicke Bastplatten aussen mit flacheren, mehr unregelmässigen Borkegruben versehen, sonst wie die vorige und ihr auch an Alkaloidgehalt nahe stehend. Die Bastzellen stehen in weniger unterbrochenen radialen Reihen.

c. *Ch. Calisaya fibrosa*, China von Sta Anna Schleiden, von *C. scrobiculata* Hb. Bpl., mit dunkel zimmtbraunem, im Bruch langsplitterigen, leicht zerfasernden Bast. Sie findet sich in Röhren, rinnenförmigen oder flachen, oft noch mit Borke bedeckten oder mit Borkegruben versehenen, bis 3 Linien dicken Stücken. Sie ist der echten Calisaya sehr ähnlich, unterscheidet sich aber leicht durch die dünne, mit minder tiefen Rissen versehene Borke und die Textur des Bastes. Die Ausfuhr geschieht über Arequipa, Islay, Arica; im Kleinhandel findet sie sich häufig als *China regia* mit den Rinden einiger anderer noch nicht hinlänglich festgestellter Arten.

2. Cusco-China. Flache oder rinnenförmige Stücke, 1½ bis 6 Linien dick, zimmtfarben, auf der Oberfläche stellenweise mit dünnem gelblich weissen, warzigen Kork bedeckt, bei älteren Rinden uneben, Bast grobsplitterig, auf der Innenfläche uneben. Sie wird von der bereits oben erwähnten *C. pubescens* Wedd. abgeleitet, in den Wäldern von Sta Anna bei Cusco gesammelt und über Arica oder Islay ausgeführt. Sie scheint nicht das Cuscocinchonin oder Aricin zu enthalten.

3. *China flava fibrosa*, Carthagena-, Bogota-China, von *C. lancifolia* Mutis. Wenn man die von Karsten aufgestellten Varietäten der *C. lancifolia* nicht etwa für besondere Arten ansehen will, so stammen sämmtliche mit einer stark faserigen Textur versehene Rinden Neu-Granadas ohne Rücksicht auf die mehr oder minder lebhafte Färbung und ihren Alkaloidgehalt von der genannten Art ab, die nur auf diesen Staat beschränkt, nach Karsten sehr veränderlich ist. Die Rinde kommt in flachen, rinnenförmigen, seltener gerollten Stücken von verschiedener Dicke vor, ist auf der Aussenfläche mit einem dünnen, fast silberweissen oder blass ochergelben, etwas schimmernden, sehr weichen, leicht abblätternden Kork bedeckt, unter welchem sich eine gleichfalls dünne, überwiegend aus Saftzellen bestehende Mittelrinde findet, der Bast ist ochergelb, orangegelb oder rothzimmtfarben, leicht zerfasernd, im Bruch lang- und dünnsplittrig. Die Sorten mit einem mehr roth gefärbten Baste kommen auch als *China rubiginosa* im

Kleinhandel vor. Die Art der Verpackung und die Ausfuhrhäfen sind bereits oben angegeben.

4. *China flava dura.* Eine aussen ziemlich ebene, längsrunzlige, mit einem dünnen, weichen, gelblich weissen, etwas schimmernden Kork und festen, ochergelben, kurzbrüchigen Bast versehene Rinde. Dahin gehören:

a. *China dura laevis* von *C. cordifolia* Mut. aus Neu-Granada. Rinnenförmige oder platte und dann ganz leicht schraubenförmig gebogene Stücke, auf der Oberfläche ziemlich eben, ohne Korkwucherungen, im Bruch kurz- und dünnsplitterig.

b. *China dura suberosa* von *C. lutea* Pav. und *C. pubescens* Wedd.? aus Peru. Röhren oder rinnenförmige Stücke, oft mit zahlreichen starken Korkhöckern besetzt, mit einem festen, grobfaserigen, im Bruch grobsplitterigen Bast.

5. *China Pitaya* aus Neu-Granada. Bis 4 Linien dicke, rinnenförmige Platten, mit einer schwammigen, ocherfarbenen, heller und dunkler braun geschichteten, qradratisch gefelderten, endlich in Borkenschuppen abblätternden Borke bedeckt und mit einem zimmtfarbenen, harten, dichten, auf der Unterfläche fein gestreiften, im Bruch dünn- und kurzsplitterigen Bast versehen. Sie wird von Buenaventura ausgeführt. Eine andere von Savanilla ausgeführte Sorte unterscheidet sich durch einen dicken, blass ocherfarbenen, unebenen, weichen Kork und durch den mehr röthlich zimmtfarbenen, 1 bis 6 Linien dicken Bast. Wäre, wie es Karsten[1]) versichert, seine Varietät *discolor* der *C. lancifolia* die Stammpflanze dieser Rinde, so müsste sie unbedingt eine besondere Art bilden. Die von Karsten mitgebrachte, in der Berliner Sammlung aufbewahrte Rinde jener Abart weicht jedoch im anatomischen Bau und also auch in der Textur von der *China Pitaya*, die von Delondre und Bouchardat sehr kenntlich abgebildet ist, so bedeutend ab, dass diese Annahme ganz unhaltbar ist. Besser scheint ihr anatomischer Bau mit dem der *C. Tucujensis* Karsten's übereinzustimmen, der freilich nur aus einer sehr unvollständigen Abbildung Karsten's bekannt ist, andererseits steht auch *C. cordifolia* im Bau sehr nahe.

III. Rothe Chinarinden, *China rubra.* Rinden des Stammes und stärkerer Aeste, von vorherrschend braunrother Farbe mit einer verhältnissmässig starken Borke und einem starken, faserigen oder splitterigen Bast. Sie enthalten mehr Chinin als Cinchonin. Dahin gehören:

1. *China rubra suberosa* von *C. succirubra* Pav. aus Ecuador. Flache, rinnen- oder röhrenförmige Stücke mit einem weichen, schwammigen, dunkel rothbraunen, mit weichen Korkwarzen oder Korkhöckern bedeckten Kork und einem dicken, bräunlich rothen, faserigen, im Bruch dünn- und langsplitterigen Bast. Den Bemühungen Howard's[2]), der sich die zur botanischen und pharmakognostischen Bestimmung nöthigen Theile aus der Provinz Alausi zu verschaffen wusste, verdankt man die Kenntniss der Stammpflanze. Ein von dieser Sendung herstammendes Aststück auf dem Berliner Museum hat bei einem Durchmesser von 6 Zoll nur eine kaum 1 Linie dicke Rinde. Sie wird von Guayaquil in Seronen oder Kisten ausgeführt.

2. *China rubra dura.* Flache oder wenig gebogene, bis 3 Linien

---

[1]) Die medicinischen Chinarinden Neu-Granadas, S. 55. — [2]) Vergl. Klotzsch „Ueber die Abstammung der im Handel vorkommenden rothen Chinarinde".

dicke Rindenstücke mit einer harten, derben, spröden, rothbraunen, stellenweise weiss überflogenen, vorherrschend längsrissigen, mit Warzen besetzten Borke und einem braunrothen, faserigen, im Bruch langsplitterigen Bast. Diese Rinde hat einen von der vorhergehenden abweichenden anatomischen Bau und daher eine andere Abstammung. Sollte Weddell's *C. ovata var. erythroderma* diese Rinde geben, so ist sie sicherlich eine besondere Art.

III. Unechte Chinarinden.

Sie stammen vorzüglich von den Gattungen *Ladenbergia* und *Exostemma*, finden sich in Röhren, Halbröhren oder platten Stücken, besitzen eine überwiegend korkige Textur, enthalten keine Chinaalkaloide und geben, nach Grahé, gröblich zerstossen und trocken in einem Reagenzglase erhitzt nur einen schmutzig gelben oder braunen Theer. Im anatomischen Bau zeichnen sie sich dadurch aus, dass die mit einem deutlichen Lumen versehenen dünnen Bastzellen concentrische Ringe bilden oder ganz fehlen. Saftgänge und Saftzellen sind meistentheils vorhanden.

1. *China de Para.* Nach dem anatomischen Bau zu urtheilen, stammt sie von einer *Ladenbergia* ab. Sie findet sich in Röhren von 4 bis 6 Linien Durchmesser von umbrabrauner Farbe, ist aussen mit tiefen Längsfurchen und etwas welligen, stumpfen Leisten versehen. Die Borke ist weich, korkig und enthält innen glänzende, fast schwarze Saftbehälter; der fast haarartig-faserige Bast ist etwas heller. Ob diese Rinde das Paricin enthält, ist nicht hinreichend festgestellt.

2. *China nova Granatensis*, *Quina roja* Mutis, von *Ladenbergia oblongifolia* Karsten, *L. magnifolia* Kl. Röhren oder Halbröhren, aussen eben oder mit wenigen, bis auf den Bast reichenden Querspalten versehen, von einem dünnen, silbergrauen Periderm bedeckt und, wo dieses fehlt, kastanienbraun; die Mittelrinde zeigt auf dem Querschnitt abwechselnde schwarzbraune und blassröthliche concentrische Linien; der Bast ist auf der Unterfläche eben, geglättet, dunkel zimmtbraun, auf dem Querschnitt chocoladebraun, radial schmutzig weiss gestreift und punktirt. Pellétier und Caventou fanden in derselben Chinovasäure und eine Pflanzenbase, Winckler Chinovasäure und Chinovabitter, Hlasiwetz Chinasäure, Chinovasäure, Chinovagerbsäure und Chinovaroth.

3. *China nova Brasiliensis*, *Ch. rubra de Rio de Janeiro*, von *Ladenbergia Riedeliana* Kl. Halbröhren mit einer rothbraunen, aussen grauen, tief längsfurchigen, bis 1 Linie dicken Borke, die sich leicht und vollständig von dem bis 2 Linien dicken, rothbraunen, auf der blossgelegten Aussenfläche dunkel violetten, korkigen, auf dem Querschnitt heller radial gestreiften Bast trennt. Sie soll Chinasäure und Chinovasäure enthalten. Diese Rinde ist eine Zeit lang von den Droguisten als *China rubra* verkauft und findet sich häufig als Beimengung unter dem *Cort. adstringens Brasiliensis.*

4. *China alba Granatensis*, *Quina blanca Mutis*, von *Ladenbergia macrocarpa* Kl. Ziemlich flache, 3 Linien dicke und dickere Rindenstücke von der braunrothen Borke durch Abschaben grossentheils befreit, sonst bräunlich weiss, auf der Unterfläche eben, im Bruch durch reichliche, blassere, hornartige Steinzellengruppen, die sich auch auf der blossgelegten Oberfläche erkennen lassen, sehr rauh. Mill will in dieser Rinde ein Alkaloid, das nicht weiter untersuchte Blanquinin, und

O. Henry Chinin und Cinchonin gefunden haben, welche letzte Angabe nur auf einem Irrthum beruhen kann.

5. *China bicolorata* s. *Atacamez* s. *Pitoya*. Aus dem nordwestlichen Ecuador, Abstammung unbekannt. Einfache oder mehrfach eingerollte Röhren von 4 bis 6 Linien Durchmesser, aussen eben, fein runzlig, rehbraun, mit flachen, scharf begrenzten, grauen Borkegruben, innen zimmtbraun, radial gestreift, auf der Unterfläche schwarzbraun, im Bruch korkig. Sie soll eine Base das Pitoyin enthalten.

6. *China Caribaea* von *Exostemma Caribaeum* Willd. Röhren oder Halbröhren mit dünnem schmutzigweissen, leicht trennbaren Periderm, braunrother, durch weisse, hornartige Steinzellengruppen marmorirter Mittelrinde und ähnlichem, neben Steinzellengruppen auch Bastbündel enthaltenden Bast, der auf der Unterfläche erhabene, sich unter schiefem Winkel kreuzende Streifen zeigt. Sie enthält Chinovasäure.

7. *China Stae Luciae*, *Ch. Piton*, *Ch. Martinicensis*, von *Exostemma floribundum* Willd. Röhren oder flache Röhrenstücke, mit graubraunem oder blassbräunlichem Periderm, graubrauner, tangential gestreifter Mittelrinde und dunklerem, auf dem Querschnitt gefelderten Bast, der auf der Unterfläche erhabene, parallel verlaufende Längsstreifen zeigt.

In der historischen Uebersicht sind bereits die organischen Bestandtheile der echten Chinarinden aufgeführt worden, welche man bei der chemischen Untersuchung bisher gefunden hat. Wenn man nun auf die den Chinarinden eigenthümlichen Stoffe sieht, so sind es die Alkaloide und die Chinasäuren, welche nicht in anderen Naturkörpern vorkommen und deshalb die specifische Wirkung der China bedingen. Daher suchte man durch eine vorläufige qualitative Untersuchung die Güte der Chinarinde festzustellen, indem man nach einer früher von Vauquelin vorgeschlagenen Methode das filtrirte Chinainfusum mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Gallusaufguss, Leimlösung und einer Auflösung von Brechweinstein niederschlug und nach der Beschaffenheit der Reactionen die Echtheit und Güte der Rinden beurtheilte. Diese Untersuchungsweise, welche zur vorläufigen Bestimmung nicht unzweckmässig ist, wurde jedoch später auf die Spitze getrieben, indem man nicht allein ohne Noth die Zahl der Reagentien bedeutend vermehrte, sondern sogar besondere Tabellen der Reactionen zusammenstellte, um nach diesen die Handelssorten zu bestimmen. Dies Verfahren ist indessen kaum absurder als das noch jetzt beliebte, die Handelsrinden durch die Flechten bestimmen zu wollen, welche man nach und nach zufällig einmal auf denselben gefunden hat. Da jetzt hinlänglich festgestellt ist, dass sämmtliche echte Chinarinden dieselben Bestandtheile, aber in verschiedenem quantitativen Verhältniss besitzen, so hat man die Nothwendigkeit quantitativer Untersuchungen anerkannt, jedoch von 1822 bis 1855 sich nur darauf beschränkt, den Alkaloidgehalt zu bestimmen, bis Reichardt quantitative Untersuchungen über die organischen und unorganischen Bestandtheile der wichtigsten Handelsrinden und das relative Verhältniss ihres Vorkommens in dem äusseren und inneren Theil der Rinde veröffentlichte. Was nun die Werthbestimmung einer Chinarinde im Allgemeinen anbelangt, so hängt sie von deren Verwendung ab, da eine für die Pharmacie schon werthlose Rinde dem Fabrikanten immer noch die Verarbeitung auf Alkaloide lohnen kann. Wären die Alkaloide allein die Träger für die Wirkung

der China, so würde die heutige Pharmakologie sich ausschliesslich mit ihnen begnügen, da aber die Erfahrung lehrt, dass die China in Substanz nicht immer von den Alkaloiden ersetzt werden kann, so haben auch die Pharmakopöen neben den Alkaloiden einige Rinden beibehalten müssen. Die Auswahl der für die Pharmacie brauchbaren Handelssorten bestimmt sich nach ihrer chemischen Constitution, da nun die neuesten Untersuchungen nachweisen, dass den grössten Gehalt an Chinin und Chinagerbsäure die flache Calisaya von Bolivia, dagegen an Cinchonin und Chinasäure die Huanocorinde besitzt, so genügen diese beiden Rinden allen Anforderungen. Der letzteren kann die Loxarinde substituirt werden, wenn jene etwa im Handel fehlen sollte. Wegen ihres geringen Gerbsäuregehalts eignet sich die Huanocorinde zur Darstellung des auf kaltem Wege bereiteten Extracts, da die lästige immer wiederkehrende Trübung seiner wässerigen Lösungen durch Chinaroth hier fast ganz wegfällt [1]). Ebenso ist es kein geringer Vorzug der Huanocorinde, dass ihre gewöhnlichen Beimengungen, die *China Huamalies* und *Jaen pallida*, sich leicht von ihr unterscheiden und aussuchen lassen, während die der Loxachina beigemengte alkaloidarme *Ch. Pseudoloxa* grosse Aehnlichkeit mit derselben hat.

Zur quantitativen Bestimmung der Chinaalkaloide erschöpft man die zerkleinerte Rinde mit einem durch Essig-, Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Wasser und fällt die in Lösung gebrachten Alkaloide entweder mit Gerbsäure (Henry) oder Platinchlorid (Duflos) und berechnet aus dem schwerlöslichen gerbsauren Salz oder im letzten Falle aus dem Doppelsalz den Alkaloidgehalt, oder schlägt die Basen durch Magnesia, Kalk, Kali oder Ammoniak, am besten durch Natronlauge nieder und zieht sie aus dem Niederschlage vermittelst Alkohol aus. Um die bei diesen Methoden unvermeidliche und umständliche oder doch immer Verlust nach sich ziehende Entfärbung durch Bleiessig, Bleihydrat, Zinnchlorür, Alaun oder Thierkohle zu umgehen, wendete Thiboumery zur Extraction des Alkaloids aus dem durch irgend ein Alkali aus der sauren Lösung erhaltenen Niederschlage statt des Alkohol ein sauerstofffreies ätherisches Oel, Rabourdin aber Chloroform an. Denselben Zweck erreichte Badollier (später auch Scharlau) dadurch, dass er vor der Extraction mit angesäuertem Wasser die Rinde mit verdünnter Aetzlauge auszog und so das Chinaroth und die Gerbsäure entfernte. Andere Methoden sind von Kleist [2]) und von Glénard und Goulliermond [3]) angegeben. Zur Trennung des Chinin vom Cinchonin bedient man sich bekanntlich des Aethers, der das Chinin auflöst, während das Cinchonin ungelöst zurückbleibt. Methoden, um den Alkaloidgehalt geringer Rindenmengen zu bestimmen, sind von Henry, Duflos, Veltmann, Scharlau angegeben.

Folgende Modification der Rabourdin'schen Methode empfiehlt sich durch ihre Einfachheit. 1 Unze feingepulverte Rinde digerire man in einem Becherglase mit 5 Unzen salzsäurehaltigem Wasser ($1\frac{1}{2}$ Drachmen Säure auf $\frac{1}{2}$ Quart Wasser) und presse den Auszug durch Lein-

---

[1]) Die preussische Pharmakopöe verlangt freilich keine klare Lösung des Extracts, so dass es ihr auf Gegenwart von Gerbsäure anzukommen scheint. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. CI, S. 366. — [3]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXXVII, p. 5.

wand, wiederhole die Operation mit dem Rückstande noch dreimal mit je 4 Unzen des sauren Wassers, dampfe die erhaltenen Auszüge im Wasserbade bis auf 6 Unzen ein, filtrire und wasche den Rückstand nach. Aus dieser Flüssigkeit fälle man die Alkaloide mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, übersättige mit Essigsäure und filtrire nach Ausscheidung des Chinaroths die fast wasserhelle Flüssigkeit. Diese fälle man wiederum mit Natronlauge und lasse den Niederschlag einen Tag gut absetzen, nach Abgiessen der klaren Flüssigkeit sammle man den Niederschlag auf einem kleinen Filter, lasse gut abtropfen und bringe das noch feuchte Filter nebst Inhalt in ein Opodeldocglas, giesse Chloroform darauf, schüttle es wiederholt uud giesse dann das klare alkaloidhaltige Chloroform in ein tarirtes Schälchen, wiederhole dieselbe Operation mit neuem Chloroform noch dreimal, lasse es in dem Schälchen verdunsten, das Nettogewicht giebt dann den Alkaloidgehalt. Durch Aether entferne man das Chinin vollständig, der Rückstand im Schälchen ist Cinchonin, mit dessen Nettogewicht auch das des Chinin gekannt ist. Ein krystallinischer Absatz in der bernsteinartigen Masse des Chinin zeigt die fremden Alkaloide an. Um nun den Chinidingehalt des Chinin zu bestimmen, verwandle man die Alkaloide in schwefelsaure Salze und verfahre nach der von Zimmer vorgeschlagenen Methode (s. unter Chinin).

Nach der Abkochung mit Wasser hält die Chinarinde immer noch einen Antheil ihrer Basen zurück, daher sollte ein Zusatz von Säure bei Chinadecocten nicht unterbleiben. Das ohne Säure bereitete Chinadecoct trübt sich beim Erkalten und setzt endlich einen Niederschlag ab, der aus einer Verbindung der Gerbsäure mit der Stärke besteht, welche einen Theil des Alkaloids und Chinaroth aufgenommen hat. Zu weinigen Auszügen der Rinde darf nicht Rothwein verwendet werden, auch sind saure Weissweine zu vermeiden.

Die folgende Tabelle (S. 799) enthält die bekannteren Angaben über den Alkaloidgehalt verschiedener Chinasorten.

Wie schon oben erwähnt wurde, sind die meisten Handelsrinden Gemenge, aber selbst diese oft unter verschiedenen Namen aufgetaucht und untersucht, so dass die Resultate der angeführten Tabelle nicht den Werth haben, denen man ihnen gewöhnlich beilegt. Aber gesetzt auch, man hätte unter demselben Specialnamen immer dieselbe Rinde zur Untersuchung verwendet, so erlauben die verschiedenen Untersuchungsmethoden keine gleiche Sicherheit. Nach Wittstock schlägt Gerbsäure nach der vollständigen Fällung des sauren Auszuges durch ein Alkali immer noch und nicht unbedeutende Mengen der Alkaloide nieder, es halten ferner die Niederschläge, welche den Farbestoff enthalten, stets einen Bruchtheil der Alkaloide zurück, so hat sich auch die Entfärbung durch Kohle ganz unzweckmässig erwiesen, da durch dieselbe die Basen fast vollständig aus ihrer Lösung gefällt werden können, endlich ist selbst die Trennung von Chinin und Cinchonin durch Aether nicht ganz vollständig. Wenn Karsten's Behauptung gegründet wäre, dass ein und dieselbe Cinchone auf derselben Oertlichkeit jedoch bei verschiedenen atmosphärischen Einflüssen einen ganz verschiedenen Alkaloidgehalt besitzen kann, welcher Ausspruch indessen für *C. Calisaya* durch die Untersuchungen de Vry's keine Bestätigung erhält, so würden selbst die Rinden derselben Art, derselben Räumlichkeit und derselben Einsammlung verschiedenen Werth haben.

Es enthalten in Procenten:

China regia plana.

Chinin.	Cinchonin.	
1,75	—	
1,26	—	v. Santen
0,76	0,06	
2,30	0,08	Thiel
2,19	—	Stratingh
2,6	—	
2,3	0,12	Wittstock
3,72	—	Michaelis
1,24	—	Kirst
2,13	—	
3,22	—	Riegel
3,3	—	
2,5	—	
2,14	—	Winckler
1,74	—	Soubeiran
2,8	—	Henry
2,70	0,26	Reichardt
2,23	0,5	Delondre u.
2,38	0,66	Bouchard.

China Quito flava.

Chinin.	Cinchonin.	
0,3	2,5	Delondre

China regia convoluta.

Chinin.	Cinchonin.	
0,12	—	
0,68	—	
1,83	0,03	v. Santen
0,91	0,26	
0,35	—	
2,01	—	Michaelis
2,13	—	Soubeiran
1,09	—	Kirst und
0,78	—	Göbel
1,1	0,66	Delondre u.
1,5	0,82	Bouchard.
0,69	0,33	Reichardt

China flava dura.

Chinin.	Cinchonin.	
0,03	0,17	Winckler
0,73	0,56	Kirst
0,42	0,4	v. Santen
1,0	0,8	Geiger

China Pitaya.

Chinin.	Cinchonin.	
1,5	0,82	Delondre
1,86	0,99	u. Bouch.

China rubra.

Chinin.	Cinchonin.	
1,7	0,8	Pell. u. Cav.
0,88	0,91	
0,35	1,26	
0,12	1,95	
0,17	1,17	v. Santen
0,34	1,04	
0,10	2,39	
0,08	0,26	
0,83	0,41	Michaelis
0,52	0,84	
0,10	2,34	Winckler
0,08	1,04	
2,65	1,54	Riegel
0,52	0,73	
2,34	1,3	Duflos
1,66	1,08	Henry
1,5	0,82	Delondre
1,8	0,99	und
1,12	0,4	Bouchard.
1,34	0,5	
0,95	0,38	Reichardt

China flava fibrosa.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
0,12	—	0,36	
0,34	—	0,44	v. Santen
0,34	—	—	
1,00	—	0,90	Geiger
0,70	—	—	Kirst
—	—	1,05	Winckler
2,72	—	0,31	
1,33	—	2,73	Bidtel
1,03	—	1,89	
2,23	—	0,25	Delondre
2,38	—	0,33	u. Bouch.
0,38	—	0,63	Pereira
1,4	1,17	—	
0,34	0,15	0,37	Hindsley
0,77	0,25	1,26	
0,70	—	0,24	Reichardt

China rubiginosa.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
—	—	3,0	Franck
—	—	3,33	Winckler
—	—	1,01	

China Huanoco.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
—	—	0,96	v. Santen
—	—	2,73	
0,4	—	2,5	Stratingh
—	—	1,58	Wittstock
0,42	—	0,65	Michaelis
0,36	—	0,96	
—	—	2,18	Kirst
—	—	2,47	Winckler
—	—	1,87	Buchner
—	—	2,8	Böttcher
—	—	2,4	Riegel
—	—	1,87	
0,32	—	1,04	Varenton
0,4	—	1,85	Henry
1,3	—	3,4	Duflos
0,24	0,28	1,25	Howard
0,85	—	2,24	Reichardt
0,15	—	0,66	Delondre
—	—	0,82	u. Bouch.

China Huanoco plana.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
0,45	—	1,0	Delondre

China Loxa.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
—	—	0,36	Bucholz
0,06	—	1,0	Thiel
0,06	—	0,2	
0,1	—	0,24	Michaelis
0,7	—	—	v. Santen
0,43	—	0,3	Winckler
0,6	—	0,5	Delondre
—	0,57	0,06	Howard
—	1,05	0,08	

China Pseudo-Loxa.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
0,4	—	0,28	Howard
0,5	—	0,9	
0,15	—	0,8	Delondre

China Jaen pallida.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
0,05	—	0,21	Geiger
0,58	—	0,16	Michaelis
1,04	—	0,16	
—	0,61	0,86	Howard
—	1,2	1,6	

China Jaen nigricans.

Chinin.	Chinidin.	Cinchonin.	
0,75	0,33	—	Delondre

China Huamalies.

Chinin.	Cinchonin.	
0,5	0,85	Thiel
0,36	0,63	Michaelis
0,16	—	
—	1,2	v. Santen
0,37	0,5	Kirst
—	1,67	Horne-
—	1,71	mann.
0,3	0,86	
—	0,1	Winckler
0,08	0,11	

China Carabaya.

Chinin.	Cinchonin.	
0,9	0,33	Delondre
1,34	0,4	u. Bouch.

China Maracaibo.

Chinin.	Cinchonin.	
0,15	0,82	Delondre
0,22	0,99	u. Bouch.

China Carthagena rosea.

Chinin.	Cinchonin.	
1,55	0,4	O. Henry

China pseudoregia.

Chinin.	Cinchonin.	
1,01	0,63	Reichel

Relativ grösseren Nutzen haben vergleichende Untersuchungen nach derselben möglichst zuverlässigen Methode. Obenan stehen die von Reichardt, der freilich mit zu kleinen Quantitäten arbeitete und trotz der beigefügten Lithographien und der histologischen Beschreibung der Unsicherheit in der Deutung seiner Rinden nicht entgangen ist. Weniger zuverlässig in ihren Angaben erscheint die so glänzend ausgestattete Arbeit von Delondre und Bouchardat, da man selbst bei alkaloidfreien Rinden einen Gehalt von Basen angegeben findet. Um die chemische Constitution der wichtigsten Chinarinden übersichtlich darzustellen, folgt hier ein Auszug aus Reichardt's Tabelle, deren Zahlenwerthe den resp. Procentgehalt der bei 100° C. getrockneten Rinde ausdrücken:

	China flava fibrosa.	*China rubra.*	*Ch. Huanoco.*	*Ch. Calisaya plana.*	*Ch. Calisaya convoluta.*
Chinin	0,705	0,955	0,854	2,701	0,659
Cinchonin	0,245	0,389	2,240	0,264	0,327
Ammoniak	0,266	0,100	0,086	0,137	0,123
Chinasäure	6,730	6,019	8,985	6,944	7,245
Chinovasäure	0,196	0,222	1,736	0,684	0,679
Chinagerbsäure	0,964	3,179	0,515	3,362	2,162
Chinaroth	0,933	4,384	—	0,722	0,705
Huminsäure	7,729	9,993	27,088	16,355	27,345
Cellulose	59,146	47,777	25,429	45,552	32,653
Organische Bestandtheile überhaupt	77,604	74,224	68,514	77,968	72,777
Anorganische Bestandtheile	1,634	1,661	2,513	1,224	1,650

Endlich hat auch Reichel verschiedene Rinden von *Cinchona lancifolia* Mut. untersucht. Die Asche enthielt besonders Kali, Kalk, Magnesia, Kieselsäure und Schwefelsäure, dann Thonerde, Eisen, Mangan, Phosphorsäure und Spuren Chlor. *Bg.*

Chinaroth. Ein Bestandtheil der Chinarinden, entstanden aus der Chinagerbsäure durch Einwirkung der Luft. Die Formel des Körpers ist nach Schwarz $C_{12}H_7O_7$, nach Boissenot $C_{14}H_8O_6$. Es fragt sich, ob der Körper schon in reinem Zustande erhalten ist. Das Chinaroth findet sich in den verschiedenen Chinarinden, Reichel fand in verschiedenen Rinden von *Cinchona lancifolia Mutis* 1 bis 2,5 Proc. Chinaroth, manche Rinden sollen noch darüber enthalten. Wässerige Chinagerbsäure absorbirt an der Luft leicht Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure und ein in Wasser unlöslicher Absatz, nach Berzelius eine Verbindung von Chinagerbsäure mit Chinaroth. Setzt man die wässerige Chinagerbsäure nach Zusatz von etwas Ammoniak der Luft aus, so wird rasch Sauerstoff absorbirt; sobald diese Aufnahme beendigt ist, scheidet sich bei Uebersättigung mit Schwefelsäure Chinaroth ab unter Entwickelung von Kohlensäure. Das Chinaroth lässt sich der Rinde kaum durch Auskochen mit Wasser oder Kalkmilch entziehen, leichter durch mit Salzsäure versetzten Alkohol oder durch wässeriges Ammoniak. Schwarz kocht gepulverte Königs-

[1]) Berzelius' Lehrb. 5. Aufl. Bd. IV, S. 469. — Pelletier et Caventou, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XV, p. 315. — Schwarz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 332. — Guiraud-Boissenot, Journ. de pharm. [3.] T. XXV, p. 199.

china mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit Ammoniak; Salzsäure fällt aus dem ammoniakalischen Filtrat ein Gemenge von Chinovasäure und Chinaroth; nach dem Abwaschen des Niederschlags wird er mit dünner Kalkmilch gekocht, wo sich chinovasaurer Kalk löst, während Chinaroth mit Kalk verbunden ungelöst zurückbleibt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Rückstand mit Salzsäure versetzt, dann ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und nochmals mit Salzsäure gefällt; der gut ausgewaschene Niederschlag wird in Alkohol gelöst und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Das Chinaroth ist eine amorphe chokoladebraune oder rothbraune fast schwarze Masse, es ist fast unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether oder in alkalischer Flüssigkeit leicht und mit rothbrauner Farbe löslich, auch in concentrirter Essigsäure löst es sich. Das Chinaroth wird beim Erhitzen zersetzt, es entwickelt sich eine reichliche Menge schön rother Dämpfe, nach Boissenot bilden sich bei der trockenen Destillation: ein brenzliches Oel, Pyrogallussäure eine unreine flüchtige carminrothe Substanz von aromatischem Geruch, die sich nicht in Wasser löst, in Alkohol, Aether und alkalischen Flüssigkeiten aber löslich ist.

Die alkoholische Lösung von Chinaroth wird durch essigsaures Blei gefällt. *Fe.*

Chinasäure[1]), *Acidum chinicum*, *Acide quinique*. Eine stickstofffreie organische Säure. Formel: $C_{14}H_{12}O_{12} = HO . C_{14}H_{11}O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{11}O_{10} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Die Chinasäure ist schon über 100 Jahre bekannt, aber anfangs mit anderen Säuren verwechselt worden. Fr. Chr. Hofmann, Apotheker in Leer, fand sie 1790 von jeder anderen Säure verschieden und nannte sie Chinasäure, aber erst Vauquelin charakterisirte sie (1806) bestimmt. Später wurde sie und ihre Zersetzungsproducte noch von vielen anderen Chemikern, namentlich von Henry dem Jüngeren und Plisson, Baup, Liebig (der ihre richtige Zusammensetzung ermittelte), Woskresensky, Wöhler, Städeler u. s. w. und in neuester Zeit von A. Clemm und besonders von O. Hesse untersucht.

Die Chinasäure kommt in allen ächten Chinarinden (sie enthalten etwa 5 bis 8 Proc.) an Kalk und organische Basen gebunden vor, und neuerdings ist sie von Zwenger auch aus dem Kraute der Heidelbeeren (*Vaccinium Myrtillus*) und aus den Kaffeebohnen dargestellt worden. Berzelius glaubte die Chinasäure auch in dem Splint der Tanne gefunden zu haben, was Wöhler und später auch Berzelius selbst als irrig erkannten.

---

[1]) Literatur: Hoffmann, Crell's Annal. Bd. II, S. 314; Vauquelin, Annal. de chim. T. LIX, p. 162. — Henry d. Jüngere u. Plisson, Journ. de pharm. T. XIII, p. 268; T. XV, p. 395. — Pelletier u. Caventou, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XV, p. 340. — Baup, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LI, p. 56; auch Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 1; Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 64. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 14; Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 35. — Woskresensky, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 257. — Wackenroder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 205. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 152. — Kremers, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 92. — Stenhouse, Philosoph. Magaz. [4.] T. VII, p. 21; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 244. — O. Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 194 u. 333; Bd. CXII, S. 52; Bd. CXIV, S. 292. — Clemm, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 345. — Zwenger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 108; Suppltbd. I, S. 71.

Man stellt die Chinasäure aus dem chinasauren Kalk dar, den man in den Chininfabriken in grosser Menge erhalten kann. Am besten erhält man dieselbe, nach Woskresensky, durch Zersetzen von 6$^1/_5$ Thln. reinem krystallisirten chinasauren Kalk mit 1 Thl. Schwefelsäurehydrat, (gleiche Aequivalente), das man vorher mit Wasser verdünnt hat. Der gebildete Gyps wird durch Alkohol vollständig ausgefällt und aus der abfiltrirten Lösung, die man im Wasserbade einengt, krystallisirt die Chinasäure langsam in deutlichen Krystallen aus. Mit etwas Wasser abgewaschen, erhält man ganz reine Krystalle.

Vauquelin zersetzte den in Wasser gelösten chinasauren Kalk durch die entsprechende Menge Oxalsäure, filtrirte und dampfte ein.

Nach Berzelius fällt man die Lösung des chinasauren Kalks mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und zersetzt das chinasaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff.

Die Chinasäure bildet farblose durchsichtige Krystalle, schiefe rhombische Säulen (*g*) des zwei- und eingliedrigen Systems (nach Rose) mit der geraden Endfläche (*c*). Der stumpfe Winkel der Säule beträgt 146°,8 (*C*), der Winkel von *g* zu $c = 125°,75$ (*C*). Die Ecken, in welchen die scharfen Kanten der Säule mit der Fläche *c* zusammentreffen, sind durch die Flächen *f* abgestumpft. Die Ecken, welche die vordere stumpfe Kante der Säule mit der unteren und die hintere stumpfe mit der oberen Fläche *c* bilden, sind durch die Flächen *d* abgestumpft (Woskresensky). Die Krystalle gleichen beim flüchtigen Ansehen der Weinsäure, mit welcher sie auch anfangs wirklich verwechselt wurden. Sie sind von blättriger Structur und besitzen deutliche Spaltbarkeit nach den grösseren Seitenflächen der Grundform.

Die Krystalle verändern sich an der Luft nicht und schmecken stark sauer, aber nicht bitter. Sie lösen sich in 2$^1/_2$ Thln. Wasser, auch sehr leicht in Alkohol, nicht in Aether. Die wässerige Lösung der Chinasäure dreht die Polarisationsebene nach links, am stärksten eine kalt bereitete Lösung. Am wenigsten Einwirkung auf das polarisirte Licht hat die Lösung der geschmolzenen Säure (Hesse). Bei 100° C. verliert sie noch kein Wasser, fängt aber bei wenig erhöhter Temperatur an weich zu werden. Nach Hesse ist der Schmelzpunkt der Säure 161,6° C. (corrigirt), bei welcher Temperatur sie eine farblose Flüssigkeit darstellt. Clemm bestimmte den Schmelzpunkt der Säure zu 140° C. (nicht corrigirt), nach Woskresensky liegt er bei 155° C., wobei sie 5 Proc. oder 1 Aeq. Wasser verliert. Bei längerem Erhitzen zum Schmelzen verliert sie, nach Clemm, beinahe 2 Aeq. Wasser. Nach Woskresensky wird die Chinasäure selbst bei 240° C. noch nicht schwarz, während sie sich, nach Clemm, schon bei 160° C. bräunt, und in etwas höherer Temperatur unter Blasenwerfen zum Theil zersetzt. Hesse fand, dass die Säure bei längerem Erhitzen auf 165° C. 10 Proc. Wasser verliert, bei 220° C. etwa 13 Proc. ohne sich zu bräunen, was erst bei 250° C. geschieht. Die längere Zeit geschmolzene Säure, welche Hesse Chinid nennt (in Analogie nach dem Lactid aus Milchsäure), ist nach dem Erkalten glasartig und etwas klebend. Beim Wiederauflösen der auf 250° C. erhitzten Säure in kochendem Weingeist, Abfiltriren einer kleinen Menge einer zähen Masse, und langsamem Verdunsten wurden salmiakähnliche Krystalle erhalten, nach der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ zusammengesetzt. Das Chinid löst sich leicht in kaltem und warmen Wasser, schwieriger in verdünntem

Weingeist, und giebt sauer reagirende Lösungen. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung (die Mutterlauge färbt sich jedoch damit dunkelgrün). Mit Basen bildet das Chinid keine eigenthümliche Salze, sondern geht in Berührung mit denselben wieder in Chinasäure über.

Die Chinasäure verhindert, wie die mehrbasischen Säuren, die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien.

Die Chinasäure wird von manchen Chemikern als eine einbasische, von anderen als eine zweibasische oder selbst vierbasische Säure betrachtet. Das Verhalten derselben gegen Basen zeigt, dass in der durch die Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$ ausgedrückten Menge 1 Aeq. Wasserstoff leicht durch Metalle vertretbar ist, dass aber unter gewissen Umständen auch 2 Aeq. (z. B. durch Kupfer) oder selbst 4 Aeq. Wasserstoff (z. B. durch Blei) vertreten werden können. Je nach dem Begriff, den man mit dem Worte verbindet, wird man daher die Chinasäure zu den einbasischen, zweibasischen oder vierbasischen Säuren rechnen.

Die Constitution der Chinasäure ist noch nicht hinlänglich aufgeklärt, um eine rationelle Formel begründen zu können. Insofern Chinon (oder Hydrochinon) als nächstes Verwandlungsproduct derselben auftritt, wird man darin das Radical $C_{12}H_4O_2$ in Verbindung mit Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff annehmen und ihre Formel daher durch das Schema: $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_{12}\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ H_8 \end{matrix}\right\} O_8$ ausdrücken können. Von den 8 Aeq. Wasserstoff ist jedoch nur eins leicht durch Metalle vertretbar (s. oben).

Verwandlungen der Chinasäure. 1) Durch Wärme. Unterwirft man die Chinasäure der trockenen Destillation, so fängt sie bei 280° C. unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Wasserdampf zu kochen an, später geht namentlich farbloses Hydrochinon, neben etwas Benzoësäure, salicyliger Säure, Phenylsäure, Benzol, theerartiger Substanz (Wöhler) und Ericinon ($C_{24}H_{12}O_9$, Zwenger) über, und in der Retorte bleibt ein braunschwarzer stark aufgeblähter Rückstand.

2) Durch Braunstein und Schwefelsäure. Erhitzt man Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in Chinon und Ameisensäure, nach der Gleichung: $C_{14}H_{12}O_{12} + 2O = C_{12}H_4O_4 + C_2H_2O_4 + 6HO$, während gleichzeitig durch weitere Oxydation der Ameisensäure noch viel Kohlensäure gebildet wird.

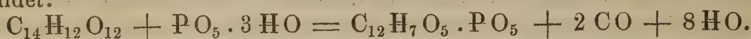
3) Durch Schwefelsäure. Die Chinasäure wird von concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Kohlenoxydgas gelöst, und in der Lösung befindet sich nun eine gepaarte Schwefelsäure, Bisulfohydrochinonsäure (Hesse) (s. S. 997).

4) Durch Salpetersäure. Salpetersäure verwandelt die Chinasäure zuletzt in Oxalsäure.

5) Durch Phosphorsäure. Nach Hesse löst sich Chinasäure in einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure ohne Zersetzung; beim Abdampfen beginnt jedoch bei einer gewissen Concentration eine starke Gasentwickelung und die Mischung färbt sich braun. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine braune Substanz in ziemlicher Menge aus und wenn man die Lösung nun mit kohlensaurem Kalk versetzt, so bleibt das Kalksalz einer gepaarten Säure in Lösung, welche Hesse

Phosphohydrochinonsäure nennt. Beim längeren Stehen oder beim Eindampfen zersetzt sich jedoch das Kalksalz, die Lösung lässt phosphorsauren Kalk fallen, wird sauer und enthält nun Hydrochinon.

Fällt man die neutrale Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen über Schwefelsäure etwas schwärzt und Chinon entwickelt. In der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Lösung, welche noch überschüssiges essigsaures Bleioxyd enthält, entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein blassgelber Niederschlag, der sich beim Abfiltriren unter Schwärzung und Chinonentwickelung zersetzt. Hesse nimmt, ohne die Säure analysirt zu haben, an, dass sie sich nach folgender Gleichung bildet:



$$C_{14}H_{12}O_{12} + PO_5 . 3 HO = C_{12}H_7O_5 . PO_5 + 2 CO + 8 HO.$$

6) Durch Chlor. Mit einer Mischung zur Chlorbereitung erhitzt, verwandelt sich die Chinasäure in gechlorte Chinone, Ameisensäure, Kohlensäure und gechlortes Aceton ($C_6HCl_5O_2$).

Erhitzt man Chinasäure mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, so entstehen Kohlensäure, gechlorte Acetone, Quadrichlorchinon (Chloranil) und ein röthlicher harzartiger Körper (Städeler).

7) Durch Brom. Chinasäure wird in wässeriger Lösung durch Brom ohne Gasentwickelung in Carbohydrochinonsäure, $C_{14}H_8O_{10}$, verwandelt (Hesse) (s. S. 994).

8) Durch Bleihyperoxyd. Bleihyperoxyd verwandelt die Chinasäure in wässeriger Lösung, unter Bildung von Kohlensäure, theilweise in farbloses Hydrochinon (Hesse).

Abkömmlinge der Chinasäure.

Carbohydrochinonsäure.

Formel: $C_{14}H_6O_8 + 2 aq.$ (krystallisirt); $2 HO . C_{14}H_4O_6$ oder

$$\left.\begin{array}{r} C_2O_2 \\ C_{12}H_4O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_4$$

(trocken). Sie ist isomer mit der Moringerbsäure.

Diese (1859) von Hesse bei der Behandlung von Chinasäure mit Brom erhaltene Säure wird auf folgende Weise dargestellt. Zu einer wässerigen Lösung von Chinasäure setzt man so lange unter Umschütteln Brom in kleinen Quantitäten (wobei sich bei Anwendung von reiner Säure kein Gas entwickelt), bis sich selbst nach zwölfstündigem Stehen noch freies Brom abgeschieden findet. Die Flüssigkeit wird hierauf vom überschüssigen Brom abgegossen, mit Wasser verdünnt, wobei sich eine geringe Menge blassgelber in Wasser unlöslicher langer Nadeln abscheidet, und hierauf filtrirt. Man versetzt das Filtrat so lange mit kohlensaurem Bleioxyd, bis der Niederschlag anfängt organische Substanz zu enthalten, filtrirt, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Zersetzt man den in Wasser vertheilten Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff und filtrirt kochend, so erhält man beim Abdampfen im Wasserbade die unreine Carbohydrochinonsäure. Aus der vom carbohydrochinonsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann man auf Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak noch mehr Bleiniederschlag erhalten, welcher aber neben carbohydrochinonsaurem auch chinasaures Bleioxyd enthalten kann,

aber die durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedenen Säuren kann man leicht durch Aether trennen, in welchem die Carbohydrochinonsäure leicht, die Chinasäure nicht löslich ist.

Am einfachsten ist es jedoch, die mit Brom behandelte Lösung der Chinasäure nur so lange mit kohlensaurem Bleioxyd zu versetzen, als sich unter stürmischer Gasentwickelung Bromblei bildet, hierauf die Lösung im Wasserbade zu einem dicken Syrup einzudampfen und denselben in einem Kolben 2 bis 3 mal mit seinem fünffachen Volumen Aether zu extrahiren. Die Carbohydrochinonsäure bleibt bei der Destillation der ätherischen Lösung als brauner krystallinischer Rückstand. Zur Reinigung behandelt man die braunen Krystalle mit Thierkohle und krystallisirt sie 1 bis 2mal aus chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser um. Man erhält die Säure entweder in garbenförmig gruppirten Nadeln, in rhombischen Blättchen oder in körnigen Krystallen, welche alle dieselbe Zusammensetzung haben. Die Nadeln, welche sich nur aus concentrirten Lösungen bilden, sind meist farblos und scheinen rhombisch zu sein, mit den Säulenflächen ∞P, $\infty \check{P} \infty$. Diese Nadeln verwandeln sich allmälig in die körnigen Krystalle, die anfangs als Kerne in den Nadelbüscheln erscheinen. Zugleich nehmen die letzteren Krystalle eine gelbe bis braune Farbe an, die für dieselben charakteristisch zu sein scheint. Die körnigen Krystalle, ziemlich verzerrte Zwillinge, sind wahrscheinlich monoklinisch. Die Carbohydrochinonsäure besitzt einen stark sauren und bittern Geschmack, röthet Lackmus und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, während solches von 17° C. nur 2 bis $2^1/_2$ Proc. krystallisirte Säure auflöst. Im Exsiccator verliert die lufttrockene Säure kein Wasser, aber schon bei 85° C., leicht bei 100° C. verliert sie 2 Aeq. (10,5 Proc.) Krystallwasser. Sie schmilzt bei 207° C. und erstarrt wieder bei 160° bis 170° C. krystallinisch. Schon unter der Schmelztemperatur giebt sie ein Sublimat von feinen metallglänzenden Blättchen. Auf den Schmelzpunkt erhitzt und besonders bei 240° C. zerlegt sie sich in Kohlensäure und eine beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit (Hydrochinon): $C_{14}H_6O_8 = C_{12}H_6O_4 + 2\,CO_2$.

Die wässerige Lösung der Carbohydrochinonsäure und ihrer alkalischen Erdsalze giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, scheidet aus salpetersaurem Silberoxyd und aus Quecksilberchlorid die Metalle aus und reducirt Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul.

Von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Carbohydrochinonsäure selbst beim Kochen nicht verändert, concentrirte Salpetersäure verwandelt sie unter starker Erwärmung und Entwickelung von salpetriger Säure in Oxalsäure und einen gelben Körper. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Carbohydrochinonsäure unter starker Bräunung zu einer im durchfallenden Licht himmelblauen Flüssigkeit, und beim Erhitzen derselben scheidet sich viel Kohle ab. Es gelang Hesse nicht eine gepaarte Schwefelsäure darzustellen. Die geringste Menge Eisenchlorid bringt in der Lösung der Carbohydrochinonsäure eine intensiv chromgrüne Färbung hervor, und Hesse glaubt durch diese Reaction die Carbohydrochinonsäure in über 200° C. erhitzter Chinasäure, ferner bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure auf eine verdünnte Lösung von Chinasäure, sowie bei der Oxydation von chinasaurem Kalk mit

Braunstein und Schwefelsäure nachgewiesen zu haben. Ein Ueberschuss von Eisenchlorid bringt die chromgrüne Farbe zum Verschwinden, verdampft man aber die Lösung im Exsiccator zur Trockne, so erscheint beim Auflösen des grünlichgelben Rückstandes die grüne Farbe wieder. Es scheint diese Färbung also nicht durch etwaige Oxydation, sondern durch die Chlorwasserstoffsäure aufgehoben zu werden, da auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure dieselbe vernichten und sauer reagirende Salze, im Ueberschuss zugesetzt, dieselbe verändern. Beim Kochen der grünen Lösung für sich oder beim Stehen an der Luft, selbst wenn viel Salmiak in der Lösung ist, bleibt dagegen die Farbe unverändert. Bringt man zu der Lösung der Carbohydrochinonsäure eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Kalk, so färbt sie sich in Berührung mit Luft an der Oberfläche beinahe schwarz und lässt einen mit Säuren brausenden Niederschlag fallen. Diese Lösung wird durch eine sehr geringe Menge einer möglichst neutralen Lösung von Eisenchlorid anfangs violett, bei mehr Eisenchlorid prachtvoll purpurviolett und bei weiterem Zusatz desselben chromgrün gefärbt. Mit Brechweinstein giebt die wässerige Lösung der Carbohydrochinonsäure einen graugelben, mit Leimlösung keinen Niederschlag. Brom wird von der wässerigen Lösung der Säure allmälig unter Gasentwickelung gelöst.

Carbohydrochinonsaure Salze. Die Salze der Carbohydrochinonsäure sind in Wasser meist leicht, in Alkohol schwer oder nicht löslich. Es sind nur einige genau untersucht, Hesse betrachtet die Salze mit 1 Aeq. Base als neutral, insofern aber die Säure mit 2 Aeq. Ammonium sich vereinigt und basische Ammoniumsalze sonst nicht bekannt sind, erscheint es angemessener, die Carbohydrochinonsäure als zweibasische Säure anzunehmen und daher das Ammoniumsalz mit 2 Aeq. Base als neutrales Salz zu bezeichnen.

Carbohydrochinonsaures Aethyloxyd, saures: $HO.C_4H_5O.C_{14}H_4O_6$. Um dieses Salz darzustellen, sättigt man die Auflösung der Carbohydrochinonsäure in 90procentigem Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure, destillirt den Alkohol im Wasserbade ab und schüttelt den Rückstand so lange mit Aether, bis dieser keine Eisenchlorid färbende Substanz mehr aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand, welchen man so oft in einer ganz verdünnten kochenden alkoholischen Lösung mit etwas kohlensaurem Natron behandelt, nach dem Erkalten mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung abdampft, bis der Rückstand nicht mehr gefärbt ist. Man erhält so farblose concentrisch gruppirte Prismen des Salzes, welche leicht in Alkohol und noch mehr in Aether löslich sind, und sich auch in kochendem Wasser, in welchem sie schmelzen, lösen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Auf salpetersaures Silberoxyd sowie auf Quecksilberchlorid und auf die Fehling'sche Kupferlösung wirkt der Körper reducirend. Er schmilzt bei 134° C. (corrigirt) zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt bei 124,3° C. (corrigirt) krystallinisch.

Carbohydrochinonsaures Ammoniumoxyd: $2NH_4O.C_{14}H_4O_6$. Man erhält dieses Salz durch Ueberleiten von getrocknetem Ammoniakgas über gepulverte getrocknete Carbohydrochinonsäure (wobei sich kein Wasser entwickelt), bis diese nicht mehr an Gewicht

zunimmt. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz nicht an Gewicht, aber an feuchter Luft entwickelt es Ammoniak. Durch Wasser und zum Theil durch Alkohol und wasserhaltigen Aether wird es zu einer alkalischen Flüssigkeit gelöst. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten kleine sauer reagirende Krystalle. Der in wasserhaltigem Aether ungelöste Theil scheint saures Ammoniumoxydsalz $NH_4O \,.\, HO \,.\, C_{14}H_4O_6$ zu sein. Leitet man in die Lösung der Carbohydrochinonsäure in Aether-Alkohol trockenes Ammoniakgas, so trübt sich die Lösung, worauf sich nach einiger Zeit unter Klärung der Flüssigkeit concentrisch gruppirte Prismen ausscheiden und sich nebenbei noch braune Substanzen bilden. Die wässerige Lösung des carbohydrochinonsauren Ammoniaks giebt mit der geringsten Menge Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid chromgrün wird.

Carbohydrochinonsaurer Baryt. Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhält man eine farblose an der Luft sich bräunende Lösung des Salzes.

Carbohydrochinonsaures Bleioxyd, basisches: $2\,PbO \,.\, C_{14}H_4O_6 + PbO \,.\, HO$ (bei 130° C. getrocknet). Voluminöser amorpher gelblicher Niederschlag, der durch eine wässerige oder alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd in der wässerigen Lösung der Carbohydrochinonsäure erzeugt wird, und sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Salpetersäure, schwer in Essigsäure löst. Er kann bis wenigstens auf 130° C. ohne Zersetzung erhitzt werden, und besitzt alsdann eine blassgelbe Farbe. Bei der Fällung der Carbohydrochinonsäure mit essigsaurem Bleioxyd wird Essigsäure frei und zur vollständigen Fällung muss man die Lösung mit Ammoniak neutralisiren, wie bei der Darstellung der Säure angegeben wurde.

Carbohydrochinonsaures Kali. Die wässerige Lösung des Salzes bräunt sich leicht an der Luft und wird durch Alkohol syrupartig gefällt.

Carbohydrochinonsaure Magnesia wird wie das Barytsalz erhalten und verhält sich demselben ähnlich.

Carbohydrochinonsaures Manganoxydul bildet kleine leicht lösliche Prismen, deren Lösung sich an der Luft leicht bräunt.

Carbohydrochinonsaures Zinkoxyd stellt kleine Blättchen dar.

Bisulfohydrochinonsäure.

Formel: $C_{12}H_6S_4O_{16} = 2\,HO \,.\, C_{12}H_4O_2 \,.\, 4\,SO_3$. Diese von Hesse genauer untersuchte Säure bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder wasserfreier Schwefelsäure auf Chinasäure. Wahrscheinlich entsteht anfangs eine Chinaschwefelsäure, aber bald entwickelt sich Kohlenoxyd, beim Erwärmen auf 100° C. auch schweflige Säure, aber schon vor Entwickelung der letzteren hat sich die Bisulfohydrochinonsäure gebildet.

Zur Darstellung der Säure bringt man am besten geschmolzene oder fein zerriebene krystallisirte Chinasäure in einen Kolben und giesst so lange rauchende Schwefelsäure hinzu, bis auf weiteren Zusatz derselben keine bedeutende Gasentwickelung mehr erfolgt. Zuletzt erwärmt man gelinde und verdünnt alsdann nach dem Erkalten den braunen Syrup mit einer grossen Menge Wasser, neutralisirt mit kohlen-

saurem Baryt und verdampft die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Krystallisation, wo sich bisulfohydrochinonsaurer Baryt ausscheidet.

Die freie Säure, welche man entweder aus dem Barytsalz durch Zersetzen mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure oder aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ausscheiden kann, ist ein leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslicher saurer Syrup. Die durch Eisenchlorid in der Lösung der Säure hervorgebrachte blaue Färbung wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht, schwer durch Essigsäure und gar nicht durch Salzlösungen zum Verschwinden gebracht.

Bisulfohydrochinonsaure Salze. Die Lösungen der Salze werden durch Eisenchlorid schön blau gefärbt. Sie scheiden aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber ab.

Bisulfohydrochinonsaures Ammoniumoxyd erhält man durch Zersetzen des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak in grossen Krystallen.

Bisulfohydrochinonsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{12}H_4O_2\,.\,4\,SO_3 + 8\,aq$. Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Barytsalz wird, um es von der braunen Mutterlauge zu befreien, zwischen Fliesspapier gepresst, ist jedoch noch gefärbt und kann auch durch Umkrystallisiren oder Reinigen mit Thierkohle nicht ganz entfärbt werden. Lässt man jedoch eine Lösung des Salzes theilweise krystallisiren, so enthalten die ersten Krystalle den grössten Theil des Farbstoffs, und wenn man die Mutterlauge hierauf vorsichtig im Wasserbade verdunstet, so erhält man schwach fleischrothe Krystalle. Bei schneller Krystallisation bilden sich feine Nadeln, bei langsamer schöne monoklinometrische Prismen. In kaltem Wasser und kaltem Weingeist ist das Salz schwer löslich, leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. In durchfallendem Licht zeigt die Lösung eine bräunliche, im reflectirten eine schön veilchenblaue Farbe. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz kein Wasser, unter 90° C. 6 Aeq. und über 120° C. die zwei letzten. Bei der trockenen Destillation entwickeln sich stechend riechende Dämpfe von Schwefelsäure, ferner Hydrochinon, grünes Hydrochinon und Wasser, während eine kohlige Masse von der Form der angewandten Substanz zurückbleibt. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid krystallisirt das Salz ohne Veränderung und frei von Quecksilber. Zutritt der Luft sowie Essigsäure oder Salpetersäure bringen die in der Lösung des Salzes durch Eisenchlorid hervorgebrachte blaue Färbung langsam zum Verschwinden. Sehr leicht geschieht dies durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und die Lösungen von Salmiak, Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, phosphorsaurem Natron, essigsaurem Bleioxyd und Eisenchlorid, so wie durch Erwärmen.

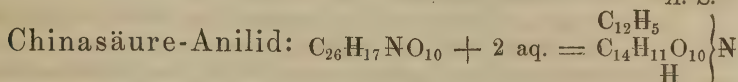
Bisulfohydrochinonsaures Bleioxyd, basisches: $2\,PbO\,.\,C_{12}H_4O_2\,.\,4\,SO_3 + 2\,(PbO\,.\,HO)$ (über Schwefelsäure getrocknet). In einer Lösung des Barytsalzes entsteht auf Zusatz einer concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd sogleich, bei Anwendung einer verdünnten Lösung nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag des basischen Salzes, welcher sich bald in seideglänzende, in Masse gelblich erscheinende mikroskopische Krystalle verwandelt. Dieselben sind in Wasser und Essigsäure fast unlöslich, lösen sich aber leicht in Salpetersäure und werden aus dieser Lösung durch Ammoniak

amorph gefällt. Beim Erhitzen färben sie sich citrongelb und verkohlen später.

Bisulfohydrochinonsaures Kali: $2\,KO\,.\,C_{12}H_4O_2\,.\,4\,SO_3 + 3\,aq.$ Setzt man zu 2 Aeq. der Säure 1 Aeq. kohlensaures Kali, so erhält man doch nur das neutrale Kalisalz, welches in farblosen Prismen krystallisirt, die keinen Dichroïsmus zeigen. Die Verbindung besitzt einen salzigen nicht kühlenden Geschmack, und ist in kaltem und kochendem Wasser leicht, in Weingeist wenig löslich. Lufttrocken verliert es über Schwefelsäure kein Wasser, jedoch bei 130° C. die 3 Aeq. Krystallwasser und schmilzt in höherer Temperatur unter Zersetzung.

Bisulfohydrochinonsaurer Kalk: $2\,CaO\,.\,C_{12}H_4O_2\,.\,4\,SO_3 + 6\,aq.$, wurde von Hesse durch Zersetzung des Kalisalzes mit Chlorcalcium in dem Barytsalze ähnlichen Krystallen erhalten, die über Schwefelsäure nichts, bei 160° C. aber die 6 Aeq. Wasser verloren.

A. S.



Chinasäure-Anilid: $C_{26}H_{17}NO_{10} + 2\,aq. = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_{11}O_{10} \\ H \end{matrix}\right\} N$ $+ 2\,aq.$ Hesse erhielt diese Verbindung beim Erhitzen von Chinasäure mit überschüssigem Anilin auf etwa 180° C. Hierbei entweicht Wasser und etwas Anilin und beim Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch. Man entfernt darauf das überschüssige Anilin mit etwas Aether und erhält durch Umkrystallisiren der zurückbleibenden Krystallmasse aus einer Mischung von Alkohol und Aether kleine concentrisch gruppirte weisse seidenglänzende Nadeln des Anilids. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether zu neutralen Lösungen, und verlieren, vorher über Schwefelsäure getrocknet, 2 Aeq. Wasser bei 90° C. Bei 174° C. schmelzen sie ohne weiter an Gewicht zu verlieren, und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Sie scheinen bis 240° C. ohne Veränderung erhitzt werden zu können, lassen sich aber nicht unzersetzt sublimiren.

A. S.

Chinasaure Salze, *Quinates.* Die chinasauren Salze enthalten auf 14 Aeq. Kohlenstoff entweder 1 Aeq. Metalloxyd (neutrale Salze), oder 2 Aeq. oder 4 Aeq. Oxyd (basische Salze). Sie sind in Wasser meist löslich und werden durch Alkohol aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen gefällt. Man erhält sie gewöhnlich durch Zusammenbringen der Chinasäure mit den Oxyden, Oxydhydraten oder auch kohlensauren Salzen der Basen. Sie krystallisiren meist leicht und enthalten theils Krystallwasser, theils sind sie wasserfrei.

Man erkennt die Salze, wie auch die freie Chinasäure, leicht durch die Bildung von Chinon bei dem Erhitzen derselben mit Braunstein und etwas concentrirter Schwefelsäure.

Chinasaures Aethyloxyd: $C_4H_5O\,.\,C_{14}H_{11}O_{11}$, wird dargestellt durch Erhitzen von Jodäthyl mit chinasaurem Silberoxyd im Wasserbade, Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Man filtrirt hierauf, destillirt im Wasserbade den Alkohol ab, wobei das chinasaure Aethyloxyd als eine gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige, bei 50° C. dünnflüssige Masse, von aromatischem Geruch und sehr bitterem Geschmack zurückbleibt. In Wasser und Alkohol ist das chinasaure Aethyl-

oxyd leicht, in Aether schwerer löslich und wird von Wasser allmälig zersetzt. Beim Erwärmen für sich fängt es schon bei 100° C. an sich zu zersetzen, doch scheint es in einem Kohlensäurestrom bei 240° bis 250° C. zu destilliren (Hesse).

Chinasaures Ammoniumoxyd ist zerfliesslich und verliert beim Eindampfen einen Theil des Ammoniaks.

Chinasaurer Baryt: $BaO . C_{14} H_{11} O_{11} + 6$ aq. Baup erhielt dieses Salz in neutralen, durch Vereinigung zweier spitzen Prismen gebildeten Dodekaëdern, die an der Luft nicht verwitterten, während Henry und Plisson spitze Octaëder bekamen. Nach Liebig sind die Krystalle kurze an der Luft verwitternde Prismen. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, und schmelzen bei schnellem Erhitzen auf 100° C. in ihrem Krystallwasser, sind aber in starkem Weingeist sehr wenig löslich. Nach Zwenger liefern sie bei der trockenen Destillation auch Brenzcatechin ($C_{12} H_6 O_4$), welches isomer mit farblosem Hydrochinon ist.

Chinasaures Bleioxyd, a. neutrales: $PbO . C_{14} H_{11} O_{11} + 2$ aq. Sehr leicht löslich in Wasser (Baup).

b. Basisches: $PbO . C_{14} H_{11} O_{11} + 3 PbO$ (bei 200° C. getrocknet.) Man stellt dieses Salz entweder durch Zersetzung eines chinasauren Alkalis mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, wobei ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden, da das Salz darin löslich ist, oder besser durch Zusatz von etwas Ammoniak zu der Lösung des vorhergehenden Salzes dar. Man erhält es sogleich als weissen voluminösen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich ist. Es enthält eine ziemliche Menge Krystallwasser und zieht sehr leicht Kohlensäure aus der Luft an (Baup).

Chinasaures Eisenoxyd, a. neutrales (?): Röthlichgelbe syrupartige, in Wasser lösliche Masse.

b. Basisches: $Fe_2 O_3 \left\{ \begin{matrix} C_{14} H_{11} O_{11} \\ C_{14} H_{10} O_{10} \end{matrix} \right.$. Hesse erhielt dieses Salz zufällig beim raschen Abdampfen von chinasaurem Kalk und anderen chinasauren Salzen mit Eisenchlorid. Es schied sich hierbei eine Menge mikroskopischer chromoxydfarbiger Blättchen aus, die aus der noch heissen Lösung entfernt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. Die Krystalle lösen sich in kochendem Wasser sowie auch in kochender Chlorwasserstoffsäure wahrscheinlich unter Zersetzung. Ueber Schwefelsäure verlieren sie ein wenig Wasser, bei 100° C. nichts und zersetzen sich bei 170° C.

Chinasaures Kadmiumoxyd: $CdO . C_{14} H_{11} O_{11}$. Weisse krystallinische Krusten, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 230 Thln. Wasser lösen, bis 180° C. ohne Zersetzung erhitzt werden können und beim Verbrennen nicht schmelzen (Clemm).

Chinasaures Kali ist zerfliesslich.

Chinasaurer Kalk, $CaO . C_{14} H_{11} O_{11} + 10$ aq., findet sich fertig gebildet in allen Chinarinden. Derselbe geht bei der Darstellung der Chinabasen gewöhnlich verloren. Fällt man den schwefelsauren Auszug der Chinarinden mit überschüssigem Kalk, um die Alkaloïde auszuscheiden, so bleibt chinasaurer Kalk in Lösung. Dampft man das Filtrat zur schwachen Syrupsconsistenz ab, so krystallisirt bei längerem Stehen allmälig der chinasaure Kalk aus. Man wäscht denselben entweder mit kaltem Wasser oder mit Alkohol ab, löst wieder in Was-

ser, entfärbt mit Thierkohle und krystallisirt mehrmals um. Man erhält so den chinasauren Kalk in blendend weissen seideglänzenden kleinen durchsichtigen rhombischen Blättchen von etwa 78° und 112° krystallisirt, die oft durch die Abstumpfung der beiden spitzen Winkel sechsseitig sind (Baup). Er löst sich bei 16° C. in 6 Thln. Wasser, seine Löslichkeit nimmt aber mit der Temperatur schnell ab und zu (Baup). In Alkohol ist der chinasaure Kalk sehr wenig löslich. An der Luft verliert er leicht 1 Aeq. Krystallwasser und dann langsam noch mehr, über Schwefelsäure verliert er 7 Aeq., bei 120° C. alle 10 Aeq. Krystallwasser und kann dann ohne sich zu bräunen bis 200° C. erhitzt werden (Hesse). Nach Clemm nimmt die Oberfläche der Krystalle des chinasauren Kalkes beim Liegen an der Luft ein perlmutterglänzendes Aussehen an. Beim raschen Erhitzen auf 100° C. schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser.

Weder durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der kochenden Lösung des chinasauren Kalks, noch durch Auflösen in überschüssiger Chinasäure und Krystallisiren gelang Hesse die Darstellung eines sauren Kalksalzes. Eben so wenig gelang es ein basisches Salz zu erhalten.

Baup schlägt vor, zur fabrikmässigen Darstellung des chinasauren Kalks die Chinarinden zuerst zwei bis drei Tage mit kaltem Wasser zu maceriren, durch etwas Kalkmilch die Chinabasen und durch mehr Kalk den Gerbstoff zu fällen und hierauf das Filtrat (wenn man will, vorher mit Schwefelsäure neutralisirt) zu einem dicken Syrup einzudampfen, worauf nach einiger Zeit, namentlich in der Kälte, der rohe chinasaure Kalk auskrystallisirt. Die mit Wasser behandelte Rinde wird dann noch wie gewöhnlich auf Chinin verarbeitet.

Aus dem Heidelbeerkraut gewinnt man chinasauren Kalk durch Auskochen des frischen Krautes mit Wasser und etwas Kalk, worauf man auspresst, eindampft und durch Weingeist den chinasauren Kalk fällt. Der so erhaltene Niederschlag ist klebrig und enthält noch Verunreinigungen, die man durch Lösen in etwas Essigsäure enthaltendem Wasser und Fällen mit essigsaurem Bleioxyd entfernt. Fällt man im Filtrat das überschüssige essigsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff und dampft die klare Lösung zum Syrup ein, so krystallisirt bei mehrtägigem Stehen der chinasaure Kalk aus, den man durch öfteres Umkrystallisiren reinigt. Einige Körbe Heidelbeerkraut gaben über eine Unze Chinasäure.

Chinasaures Kobaltoxydul: $CoO . C_{14} H_{11} O_{11} + 5$ aq. (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine zarte rothe Wärzchen, die leicht verwittern und sich heller färben. Bei 150° C. verlieren sie das Krystallwasser und färben sich blauroth. Das Salz krystallisirt schwierig und enthält vor dem Trocknen über Schwefelsäure noch mehr Wasser (Clemm).

Chinasaures Kupferoxyd, a. neutrales, $CuO . C_{14} H_{11} O_{11} + 5$ aq., stellt blassblaue blättrige nadelförmige verwitternde, in 3 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösliche Krystalle dar, welche man erhält, indem man kohlensaures oder reines Kupferoxyd in etwas überschüssiger Chinasäure auflöst und die Lösung erkalten, oder an der Luft verdunsten lässt.

Die kalte Lösung des Salzes zersetzt sich bald, namentlich in der Wärme, ohne weitere Ursache, unter Abscheidung von grünem basischen Salz, und um dies zu verhüten, reinigt man das Salz durch Um-

krystallisiren aus chinasäurehaltigem Wasser, wäscht es mit etwas kaltem Wasser ab und trocknet es auf Fliesspapier unter einer etwas befeuchteten Glocke. An der Luft verlieren die Krystalle 2 Aeq. Wasser (Baup).

b. Basisches Salz: $2\,CuO\,.\,C_{14}H_{10}O_{10} + 4\,aq$. Baup und auch Woskresensky nahmen in diesem Salz 5 Aeq. Wasser an, aber das über Schwefelsäure von hygroskopischer Feuchtigkeit befreite Salz hat, nach Liebig, Kremers und Hesse, obige Zusammensetzung. Man erhält diese Verbindung entweder durch Erwärmen einer verdünnten Lösung von Chinasäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem oder reinem Kupferoxyd, oder durch doppelte Zersetzung mit essigsaurem (nicht mit schwefelsaurem oder salpetersaurem) Kupferoxyd (Baup). Am besten stellt man es jedoch durch Zersetzung von chinasaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd dar, wobei man das Barytsalz etwas überschüssig sein lässt. Setzt man zu der filtrirten Lösung etwas Barytwasser und dampft ein, so erhält man kleine aber regelmässige schön grüne Krystalle, die an der Luft nichts von ihrem Glanze, aber an trockener Luft nach und nach 2 Aeq. Wasser und bei 120° bis 130° C. 4 Aeq. Wasser verlieren. Das Salz löst sich in 1150 bis 1200 Thln. Wasser von 18° C., reichlicher in kochendem.

Chinasaure Magnesia: $MgO\,.\,C_{14}H_{11}O_{11} + 6\,aq$. (über Schwefelsäure getrocknet). Weisse radialstrahlige Warzen, die das Krystallwasser schnell bei 100° C. verlieren, ohne dabei oder in einer höheren Temperatur zu schmelzen (Clemm).

Chinasaures Manganoxydul: $MnO\,.\,C_{14}H_{11}O_{11}$. Schwach rosenrothe Krystallkrusten, die bis 180° C. ohne Veränderung erhitzt werden können. Löst sich in etwa 200 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (Clemm).

Chinasaures Natron: $NaO\,.\,C_{14}H_{11}O_{11} + 4\,aq$. Grosse weisse perlmutterglänzende rhombische, oft tafelförmig verkürzte Krystalle, mit den Flächen ∞P, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, zuweilen auch $\infty\bar{P}\infty$; $\infty P : \infty P = 70^{0}$ und 110^{0}; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 144^{0}$ (approximativ). Die Krystalle zeigen starke Streifung auf den Flächen $\breve{P}\infty$ in der Richtung der Brachydiagonalen, auf ∞P in der Richtung der Hauptaxe (Clemm).

Sie lösen sich in ½ Thl. Wasser von 15° C. (Baup), schmelzen bei 100° C. in ihrem Krystallwasser, das sie bei dieser Temperatur zu verlieren anfangen, werden bei 190° C. noch nicht zersetzt, und enthalten alsdann immer noch einen kleinen Theil Krystallwasser. Beim Verbrennen bläht sich das Salz sehr stark auf.

Chinasaures Nickeloxydul: $NiO\,.\,C_{14}H_{11}O_{11} + 5\,aq$. (lufttrocken). Krystallisirt schwierig in Warzen, die unter Hellerwerden schnell verwittern. Schmilzt beim Verbrennen nicht (Clemm).

Chinasaures Quecksilberoxyd. Farblos, nicht krystallinisch, wenig löslich in Wasser, wird beim Trocknen gelblich roth.

Chinasaures Silberoxyd: $AgO\,.\,C_{14}H_{11}O_{11}$. Wird die Lösung der Chinasäure oder eines chinasauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit metallisches Silber ab. Man erhält aber das Salz leicht durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Chinasäure und Verdampfen über Schwefelsäure in kleinen warzenförmigen Krystallen, die sich namentlich im directen Licht leicht schwärzen. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle können

bis 100° C. erhitzt werden ohne sich zu zersetzen und an Gewicht zu verlieren. Beim Verbrennen schmilzt das Salz (Clemm).

Chinasaurer Strontian: $SrO . C_{14} H_{11} O_{11}$. Dieses Salz krystallisirt entweder mit 10 Aeq. oder mit 15 Aeq. Krystallwasser; das erstere gleicht dem Kalksalz, besitzt sehr starken Perlmutterglanz und verwittert langsam an der Luft, wobei es 3 Aeq. Wasser verliert. Es löst sich in 2 Thln. Wasser von 12° C., leichter in heissem, und schmilzt beim schnellen Erhitzen auf 100° C. in seinem Krystallwasser. Das zweite Salz mit 15 Aeq. Wasser bildet nadelförmige leicht verwitternde Krystalle. Die Bedingungen zur Bildung dieser zwei Salze sind nicht näher bekannt, beide krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten wenig verschieden concentrirter Lösungen (Clemm).

Chinasaure Yttererde. Löslich und zu einer gummiartigen Masse austrocknend (Berlin).

Chinasaures Zinkoxyd: $ZnO . C_{14} H_{11} O_{11}$. Weisse Krystallkrusten, die sich bei 180° C. nicht verändern und beim Verbrennen nicht schmelzen (Clemm). *A. S.*

Chinastoff nannte Pfaff den beim Erkalten von wässerigen Chinadecocten sich bildenden flockigen Niederschlag, chinagerbsaure Alkaloide, Chinaroth u. s. w. enthaltend.

Chinawachs zeigt sich, nach Reichel, dem Bienenwachs ganz ähnlich.

Chinawurzel, *Radix chinae*, kommt von *Smilax China* L. Fam. der *Smilaceae*, einer in China und Japan einheimischen Pflanze.

Sie enthält nach Reinsch[1]): Smilacin und andere durch starken Alkohol ausgezogene Substanzen 2,8, durch schwachen Alkohol ausgezogene 4,8, durch Aether ausgezogene 0,7, durch kaltes Wasser ausgezogene 2,6, durch heisses Wasser ausgezogene 23,5, durch Kali ausgezogene 34,0, Pflanzenfaser 20,0, Wasser 11,6.

Die Annahme eines krystallisirbaren Körpers gründet sich auf die Bildung einer krystallinischen Haut beim Verdampfen des weingeistigen Auszugs. Ausser dem im kalten wässerigen alkalischen Auszuge enthaltenen gewöhnlichen Stärkmehl enthält der mit heissem Wasser bereitete auch noch eine durch Jodtinctur rothbraun werdende stärkeartige Substanz. *Wp.*

Chineïtin (Marchand). Syn. Cinchonetin (s. d. Art.).

Chinesergelb, syn. für natürlichen Eisenocker.

Chinesischgelb, syn. Auripigment (s. d. Art.).

Chinesischgrün, Lo-Kao, *Vert de Chine.* Grüner Indig aus China. Es ist dies ein Farblack, welcher aus den Rinden von *Rhamnus chlorophorus* und *Rh. utilis* gewonnen wird[2]). In China heissen diese Pflanzen *Lo-Chou* (Decaisne[3]). D. Köchlin, Mathieu-Plessy, Persoz haben sich seither mit der chemischen Untersuchung[4]) die-

---

[1]) Buchner's Repert. Bd. XXXII, S. 145. — [2]) Bleekrode, Journ. of Soc. of arts. 5. Aug. 1859. — Rondot, Archiv d. Pharm. Bd. CXLVIII, S. 113. — [3]) Compt. rend. 1857, Nr. 22; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 396. — [4]) Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1854, p. 96 und Compt. rend. T. XXXV, p. 558; Polyt.

ses Körpers beschäftigt. Verdeil[1]) scheint in den Artischocken, Phipson[2]) in *Rhamnus frangula*, Rommier[3]) in *Rhamnus catharticus* denselben Farbstoff nachgewiesen zu haben.

Das chinesische Grün kommt im Handel in dünnen unregelmässig gekrümmten Schalen, wie getrocknete Pomeranzenschalen, vor, von 1 bis 4 Millimeter Dicke, mit blauer Farbe, welche gleichzeitig violett und grün schimmert. Auf Papier giebt es einen meergrünen Strich, es bricht leicht, pulvert sich aber schlecht, weil es beim Reiben zusammenbackt.

Die Darstellung soll in China auf folgende mühevolle Weise ausgeführt werden. Man kocht die Rinden mit Wasser aus und taucht Baumwollstoffe, welche man färben will, in die Abkochung, trocknet an der Luft nach jeder Passage und taucht wieder ein, ohne zu waschen. Wenn die baumwollenen Zeuge auf diese Weise mit Farbstoff überladen sind, wäscht man in kaltem Wasser den überschüssigen Farbstoff ab, bringt dies Waschwasser in einen Kessel zum Sieden und legt dabei auf die Oberfläche eine Lage baumwollenes Garn. Man legt dasselbe Garn immer wieder auf neue Flüssigkeit, bis dasselbe ganz mit Farbstoff beladen ist, und wäscht endlich den darauf abgesetzten Farbstoff unter starkem Schlagen und Ausringen mit wenig Wasser ab. Aus diesem setzt sich der Farbstoff zu Boden und wird auf Papierblättern gesammelt, die man auf eine Lage Asche ausbreitet und an der Sonne trocknet. Es geht hieraus hervor, wie es möglich ist, Baumwolle mit diesem theuern Farbstoff zu färben. Es soll freilich auch das Lo-Kao selbst zu heller Farbe auf Baumwolle benutzt werden, indem man es in Potaschenlösung auflöst. 40 Grm. des Farbstoffes sollen für 10 bis 30 Stück baumwollenes Zeug genügen. Gilbel[4]) hat Rommier's Vorschlag, den Farbstoff aus *Rhamnus catharticus* darzustellen, sich patentiren lassen. Er schreibt vor, die Rinde der Zweige mit dem 40fachen an Wasser 5 Minuten auszukochen, herauszunehmen, abzuspülen, die erkaltete Flüssigkeit mit $^1/_{12}$ Kalkwasser zu versetzen und in dünner Schicht auf flachen Schalen der Luft darzubieten. Die anfänglich rothe Flüssigkeit wird allmälig blaugrün, worauf sie abgedampft werden kann. Besser ist es sie mit reiner Pottaschenlösung zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen auf Filtern zu sammeln und diese auf einer Unterlage von Asche zu trocknen. Er gleicht dann vollkommen dem chinesischen Lo-Kao, soll krystallinisch und in Wasser leicht löslich sein und sich mit Hülfe von essigsaurer Thonerde am besten auf Seide, Wolle und Baumwolle fixiren lassen.

Rommier dagegen giebt selbst folgende Vorschrift: Die zerkleinerte Rinde vom *Rhamnus catharticus* wird mit soviel Wasser übergossen, dass sie gut bedeckt ist, einige Zeit gekocht. Nachdem das Ganze 48 Stunden gestanden hat, seiht man die Flüssigkeit durch, versetzt dieselbe mit $^1/_3$ ihres Vol. klaren Kalkwassers und lässt über Nacht absetzen. Dann fügt man pro Liter 7 bis 8 Grm. einer gesättigten Alaunlösung hinzu, lässt wieder einen Tag absetzen, endlich

---

Centralbl. 1852, S. 1519; 1854, S. 688, 1858, S. 1652; 1859, S. 261; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 140; Bd. CLI, S. 288. — [1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 442; Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 118 u. Compt. rend. T. XLI, p. 588; Polyt. Centralbl. 1856, S. 60. — [2]) Pharm. Journ. 1858, p. 317; Wagner's Jahresber. 1859, S. 513. — [3]) Compt. rend. T. L, p. 113; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 204. — [4]) Rep. of pat. Invent. 1860, p. 228; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 148.

bringt man pro Liter 4 bis 5 Grm. kohlensaures Natron in Wasser gelöst hinzu. Nach 1 bis 2 Stunden decantirt und filtrirt man die Lösung von den braunen Niederschlägen ab, die durch das Kalkwasser, den Alaun und das Natron erzeugt wurden.

In die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit kann man baumwollenen oder leinenen Stoff tauchen und an der Luft im Schatten trocknen, wodurch man denselben grün gefärbt erhält. Selbst bei vier- bis fünfmaliger Wiederholung des Eintauchens bleibt die Färbung matt.

Will man aber den Farbstoff in einer festen Substanz wie das Lo-Kao der Chinesen erhalten, so setzt man die hellgelbe Flüssigkeit in flachen Gefässen der Sonne aus. Es entsteht anfangs ein brauner Niederschlag; um mehr zu erhalten muss man von Zeit zu Zeit abwechselnd einige Tropfen Alaunlösung und kohlensaures Natron oder noch besser statt letzteren Zucker-Kalk zusetzen. Den in einigen Tagen erhaltenen Niederschlag sammelt man auf einem Filter, löst denselben in Essigsäure und fällt die grüne Lösung durch Ammoniak. Der so erhaltene Niederschlag wird getrocknet. Man bemerkt, dass der grüne Farbstoff aus *Rh. catharticus* erst durch Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Abkochung, welche freies Alkali enthalten muss, gebildet wird. Die mit der Abkochung behandelten Zeuge darf man dagegen nur im Schatten trocknen, sie bleichen in der Sonne. Es scheint als bedinge die Vertheilung in dem porösen Gewebe eine zu heftige Einwirkung des Sauerstoffs und des Lichtes.

Charvin[1]) giebt an, dass das Grün aus *Rh. catharticus*, welches sich, nach ihm, leicht im Grossen herstellen liesse (zu weniger als 100 Frc. pr. Kil.), dem chinesischen Lo-Kao in jeder Beziehung sich gleich verhält.

Der Thonerdelack aus *Rhamnus catharticus* zeigt im Ganzen dieselben chemischen Eigenschaften wie das chinesische Lo-Kao, aber das Gelb ist weniger rein, er ist daher nur gut verwendbar zum Grund.

Persoz fand im echten chinesischen Lo-Kao Farbstoff 61,9, Asche 28,8, Wasser 9,3; Bolley fand Farbestoff 49,0, Asche 42,1, Wasser 7,8. Die gelbliche Asche besteht nach Bleekrode aus Thon 52,6, Kalk 31,1, phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd 12,4, Thonerde 2,6, phosphorsaurem Kali und Natron 1,23.

Der Farbstoff ist nicht sublimirbar, er ist unlöslich in ätherischen Oelen, absolutem Alkohol, Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. In Wasser vertheilt er sich sehr fein, löst sich aber fast gar nicht. In Wasser suspendirt wird er bald blutroth, indem ein hepatischer Geruch sich entwickelt. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, welche den grünen Farbstoff suspendirt enthält, so wird derselbe blutroth, aber bald wieder grün, wenn kein überschüssiger Schwefelwasserstoff in dem Wasser bleibt.

Die reducirend wirkenden Säuren, phosphorige, arsenige, schweflige Säure und Ameisensäure, bringen dieselbe Farbenveränderung hervor.

Essigsäure befördert die Lösung des Lo-Kao, verdünnte Salzsäure Schwefelsäure, Weinsäure wirken ähnlich, dürfen aber nicht lange und nicht in der Wärme mit dem Farbstoff in Berührung bleiben. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, oder bei Anwendung von concentrirter Säure in der Kälte entsteht ein grauer Niederschlag und eine orangegelbe Lösung. Der Niederschlag wird durch Ammoniak blauviolett,

---

[1]) Cosmos par Moigno 1861, p. 170.

durch Schwefelammonium purpurroth gefärbt, Zinnsalzlösung macht ihn lachsfarben, Seifenlösung löst ihn auf mit grüner Farbe, welche durch Schwefelammonium in Roth, durch Zinnsalz in Rosa verwandelt wird.

Lösungen von kohlensauren borsauren und phosphorsauren Alkalien lösen den Lo-Kao, aber bei starker Verdünnung fällt ihn das Wasser, jedoch reiner als er ursprünglich war.

Saure Zinnsalzlösung löst ihn ebenfalls; setzt man mehr Wasser zu, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag mit Ponceaufarbe ab.

Oxydirend wirkende Säuren verändern den Farbstoff in Roth, aus dem sich jedoch nicht wie aus dem durch Reductionsmittel entstandenen, die grüne Farbe wieder herstellen lässt. Aetzende Alkalien und Erdalkalien, kohlensaure Alkalien in der Hitze und bei längerer Einwirkung verwandeln die grüne Farbe in Braun, Zink- und Magnesiasalze bringen Blau hervor, so dass man beim Versetzen mit Zinkchlorid Baumwolle Küpenblau ähnlich färben kann.

Alaunlösung fördert die Löslichkeit unter Bildung von Blau.

Wenn Lo-Kao in Zinnsalz gelöst und der rothe Niederschlag, durch Verdünnung mit Wasser erzeugt, gut ausgewaschen und in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so nimmt derselbe zwar eine orange Farbe an, es entsteht aber kein Schwefelzinn.

Um das käufliche Lo-Kao zu reinigen, macht man eine concentrirte Lösung in kohlensaurem Kali oder Essigsäure. Durch Verdünnen fällt der Farbstoff, freilich noch immer nicht frei von erdigen Bestandtheilen, als leichte Flocken nieder, die sich am besten zum Färben eignen, wenn die Zeuge gebeizt werden.

Lo-Kao-Alaunlack erhält man durch Lösen des Farbstoffes in Alaun und Fällung mit Soda, oder durch Lösen desselben in Soda und Fällung mit Alaun oder durch Suspension des Farbstoffes in Wasser, Zusatz von basischem Alaun und Kochen der Flüssigkeit.

Zinnlack wird gewonnen aus der essigsauren Lösung, indem man dieselbe in eine Zinnsalz und Salmiak enthaltende Flüssigkeit giesst und essigsaures Natron zusetzt, wo sich ein schön blauer Lack bildet.

Kalklack mit schön blauer etwas ins Violette ziehender Farbe stellt man dar, indem man mit einer reducirenden Säure behandeltes Lo-Kao mit essigsaurer Kalklösung versetzt.

Seide färbt man durch Lösen des Farbstoffes mit etwas Alaun und Durchziehen des Stoffes durch die erwärmte Lösung, oder man alaunt die Seide, und nimmt sie mehrmals durch eine Lösung des Farbstoffes in Schwefelammonium, während man zwischen jedem Bade an der Luft hängen lässt, bis das Roth in Grün übergegangen ist. Auch in zinnsaurer Natronlösung vertheilter Farbstoff färbt Seide intensiv blaugrün. Baumwolle färbt sich am besten, wenn in 10 Liter Wasser 50 Grm. Seife vertheilt, die erforderliche Menge gereinigten Farbstoffs zugesetzt und das Zeug in das erwärmte Bad eingetaucht wird.

Wolle färbt sich, wenn man das Zinnlack in Wasser vertheilt allmälig erwärmt und einige Tropfen Kleesalzlösung zusetzt, während die Wolle eingetaucht ist.

Versuche, mit inländischen Rhamnusarten zu färben, haben noch keine genügenden Resultate gegeben, obwohl der graubraune Schimmer sich durch Alaunlösung entfernen lässt und der zugleich mit lösliche

grüne Farbstoff sich auf das Zeug wieder absetzt, wenn man es in der Flotte erkalten lässt. *V.*

Chinesischroth s. Zinnober.

Chinhydron s. unter Chinon.

Chinicin[1]. Zersetzungsproduct des Chinins und des Chinidins durch Wärme, von Pasteur (1853) entdeckt, nach ihm isomer mit Chinin, Formel also: $C_{40}H_{24}N_2O_4$. Es bildet sich beim vorsichtigen Erhitzen irgend eines Chininsalzes oder Chinidinsalzes, am besten nimmt man schwefelsaures Salz und erhitzt nach Zusatz von etwas Wasser und Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden auf 120° bis 130° C.; man hat jetzt nur wenig gefärbtes Chinicinsalz, aus dem die Base durch Alkali abgeschieden werden kann.

Das Chinicin ist fast unlöslich in Wasser, leicht in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol löslich; es polarisirt schwach rechts. Pasteur nimmt daher im Chinin wie im Chinidin zwei optisch wirksame Gruppen an, im Chinin die eine stark links, die andere schwach rechts polarisirend, im Chinidin eine stark und eine schwach rechts polarisirend; im Chinin wird nun beim Erhitzen die stark linksdrehende Atomgruppe optisch unwirksam, im Chinidin die stark rechtsdrehende, wodurch dann das Drehungsvermögen der zweiten Gruppe hervortritt.

Das Chinicin ist eine starke Base, zieht leicht Kohlensäure an, und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus. *Fe.*

Chinid, wasserfreie Chinasäure s. unter Chinasäure S. 992.

Chinidin, von Winkler und Leers, s. Cinchonidin.

Chinidin[2] von Pasteur. βChinin von Heijningen, Cinchotin von Hlasiwetz. Dieses Alkaloïd ist wohl zuerst (1833) von Henry und Delondre beobachtet; van Heijningen fand dann in dem Chinoidin des Handels ein von dem gewöhnlichen Chinin verschieden krystallisirtes Chinin, das βChinin, welches nach de Vrij, Pasteur und Herapath mit Pasteur's Chinidin identisch ist. Nach Delffs[3] ist auch das Chinchotin von Hlasiwetz identisch mit Chinidin von Pasteur. Dieses Alkoloïd ist namentlich von Pasteur und dann auch von Herapath untersucht. Nach Heijningen und Pasteur ist das Chinidin $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 4\,HO$, es unterscheidet sich danach von Chinin nur durch einen grösseren Gehalt an Wasser.

Das Chinidin findet sich besonders in dem Chinoidin des Handels, und lässt sich am leichtesten daraus darstellen.

---

[1] Compt. rend. T. XXXVI, p. 26; Pharm. Centralbl. 1853, S. 95; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 473.

[2] Henry et Delondre, Journ. de pharm. [2.] T. XIX, p. 633. — Heijningen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 301. — Pasteur, Compt. rend. T. XXXVI, p. 26; T. XXXVII, p. 110; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 376; Bd. LX, S. 129; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 209; Pharm. Centralbl. 1853, S. 95 u. 610. — De Vrij, Journ. de pharm. [3.] T. XXXI, p. 183 u. 369; Chem. Centralbl. 1858, S. 254. — Herapath: Philosoph. Mag. [4.] T. XIV, p. 224; T. XVI, p. 55; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 104; Bd. LXXIV, S. 411 u. 415; LXXVI, S. 364; Chem. Gaz. 1857, p. 96; 1858, p. 56 and p. 70; 1858, p. 437. — Hlasiwetz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 49; Pharm. Centralbl. 1851, S. 74. — [3] Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XI, S. 321.

Obgleich die Angaben von Pasteur, dass sein Chinidin mit Chinin, und Cinchonidin mit Cinchonin isomer sei, noch zweifelhaft sind, und obgleich auf der anderen Seite Winckler und Leer's Base zuerst als Chinidin bezeichnet ward, so schien es doch angemessen, die Bezeichnungen von Pasteur beizubehalten, um beide Basen leicht unterscheiden zu können, indem es nicht passend schien, für das Pasteur'sche Chinidin, da die Angabe über den Zusammenhang mit Chinin der Zusammensetzung nach nicht widerlegt ist, einen neuen Namen zu wählen.

Hlasiwetz erhält das Chinidin durch Umkrystallisiren von käuflichem Cinchonin aus Alkohol, wo das reine Cinchonin zuerst anschiesst, das Chinidin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Zur Darstellung von Chinidin löst Heijningen käufliches Chinoidin in wenig Aether, dampft das Filtrat ab, und löst die trockne Masse in verdünnter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wird dann mit Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag in Aether gelöst; man setzt der Lösung $^1/_{10}$ ihres Volumens an 90procentigem Alkohol zu und lässt die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, wobei sich Chinidin abscheidet, das durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach dem Sättigen mit Schwefelsäure beim Abdampfen zuerst Chinidinsalz, dann Chininsalz.

Aus unreinem Chininsalz wird Chinidin erhalten, wenn man die wässerige Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen in 90procentigem Alkohol löst und die Lösung an der Luft verdampfen lässt; es krystallisirt hier zuerst Chinidin in wasserhaltenden verwitternden Krystallen, später bilden sich wasserfreie Krystalle von Cinchonidin, die sich an der Luft nicht verändern.

Nach de Vrij lässt sich das Chinidin aus dem Chinoidin abscheiden, wenn man dieses in wenig Alkohol löst und die Lösung mit Jodwasserstoff neutralisirt; es setzt sich das schwerlösliche Jodwasserstoff-Chinidin ab, aus dem die Base leicht abzuscheiden ist.

Das Chinidin schiesst aus der heissen ätherischen oder alkoholischen Lösung in grossen monoklinorhombischen durchsichtigen Säulen an, nach Schabus mit den Flächen $OP . \infty P \infty + P - P$, sie verwittern an der Luft und werden undurchsichtig (Unterschied von Cinchonidin) ohne zu zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 1500 Thln. kaltem und 750 Thln. kochendem Wasser, in 45 Thln. kaltem absoluten und 7 Thln. kochendem gewöhnlichen Alkohol und in 90 Thln. Aether. Sie verlieren bei 110° bis 120° C. 10,8 Proc. Krystallwasser, sie schmelzen bei 160° C. und bilden beim Erkalten eine harzartige Masse.

Die wässerige Lösung des Chinidins reagirt alkalisch, sie zeigt das bläulichweisse Ansehen wie Chininlösung und fluorescirt angesäuert wie diese. Die alkoholische Lösung polarisirt stark, ihr Rotationsvermögen ist für den rothen Strahl: $[\alpha] = + 250^0 75'$ (Pasteur) (Unterschied von Cinchonidin welches links polarisirt).

Das Chinidin giebt in angesäuerter Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt eine smaragdgrüne Lösung wie Chinin; es unterscheidet sich von diesem durch die Krystallisirbarkeit, den Gehalt an Krystallwasser, die Löslichkeit, das Polarisationsvermögen, durch die Schwerlöslichkeit der Jodwasserstoffverbindung und durch die dunklere Färbung der heissen Lösung des Sulfats an der Luft.

Mit Jodäthyl verbindet sich das Chinidin leicht, wenn die alko-

holische Lösung der Base mit ätherischer Jodäthyllösung gemengt wird, beim Stehen scheidet sich ein nicht näher untersuchtes Salz in seideglänzenden Nadeln ab; noch mehr davon setzt sich auf Zusatz von Wasser ab (Herapath).

Das Chinidin bildet mit den Säuren saure und neutrale Salze, diese verhalten sich den Chininsalzen ähnlich, sie unterscheiden sich von letzteren durch geringere Löslichkeit der Jod- und Chlorwasserstoff-Verbindung und des salpetersauren Salzes, so wie durch die grössere Löslichkeit des schwefelsauren und oxalsauren Salzes und durch das Verhalten des schwefelsauren Salzes gegen Jodlösung (s. unten). Alle Chinidinsalze werden durch wässerige Lösung von Jod und Jodwasserstoff röthlich gefällt.

Chlorwasserstoff-Chinidin, $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HCl + 2$ aq., bildet durchsichtige weisse Krystalle, ist in Wasser und Alkohol löslich, verliert bei 120° C. 4,8 Proc. Wasser. Es wird in Lösung durch Brom- und Jodkalium gefällt.

Zweifach-chlorwasserstoffsaures Chinidin bildet sich beim Behandeln der trockenen Base mit trockenem Chlorwasserstoffgas; es lässt sich unverändert aus Wasser umkrystallisiren (Unterschied von Chinin).

Das Chlorwasserstoff-Chinidin-Platinchlorid enthält 4,8 Proc. Krystallwasser, die bei 100° C. entweichen.

Bromwasserstoff-Chinidin löst sich in 200 Thln. kaltem Wasser, wird durch Jodmetalle gefällt.

Essigsaures Chinidin krystallisirt schwierig und nur bei längerem Stehen der Lösung in durchsichtigen Krystallen.

Jodwasserstoff-Chinidin krystallisirt aus der heissgesättigten Lösung in kleinen weissen harten Krystallen, löst sich in 1250 Thln. kaltem Wasser.

Saures jodwasserstoffsaures Salz ist hellgelb und löst sich in 90 Thln. Wasser von 15° C.

Oxalsaures Chinidin, $2(C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HO) . C_4 O_6 + 2$ aq., lässt sich nicht durch Fällen darstellen; aus der heissen Lösung krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen.

Salpetersaures Chinidin bildet leicht grosse glasglänzende Krystalle.

Schwefelsaures Chinidin $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HO . SO_3 + 6$ aq., gleicht dem schwefelsauren Chinin, erscheint aber in noch lockereren Krystallmassen; es löst sich bei 10° C. in 350 Thln. kaltem und 25 Thln. kochendem Wasser und 32 Thln. kaltem absoluten Alkohol und verliert bei 130° C. alles Krystallwasser (12,8 Proc.). Das neutrale Sulfat giebt bei etwa 40° C. eine ungefärbte Lösung, mit kochendem Wasser giebt es eine grünliche Lösung, die beim Erhitzen dunkler wird (Herapath). Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und bildet ein krystallisirbares leichtlösliches (nach Howard in 4 Thln. kochendem Wasser) saures Salz.

Schwefelsaures Chinidin giebt mit Jod zwei Verbindungen von Jodchinidinsalz; kaum löslich in Wasser, Aether oder Chloroform, leichter in Weingeist besonders starkem; diese Verbindungen sind leichter löslich als die der meisten anderen Chinaalkaloïde; setzt man daher zu einer sauren Lösung der gemengten Basen in verdünntem Weingeist, die etwa 30° bis 50° C. warm ist, allmälig Jodtinctur hinzu, so schei-

det sich zuerst das Chininsalz ab, dann dasselbe gemengt mit Chinchonidinsalz (schwierig vom Chininsalz zu trennen), darauf das Chinidin- und zuletzt das Cinchoninsalz ab.

Rothes schwefelsaures Jod-Chinidin $C_{35}H_{19}N_2O_4I_2 . HO . SO_3 + 5$ aq. (?) (Herapath. Muspratt), wird erhalten, wenn die verdünnte Lösung des sauren Chinidinsulfats mit etwa $1/2$ Volum. Weingeist gemischt, die Lösung auf 70° bis 80° C. erwärmt und mit wenig Jodtinctur versetzt wird. Das Salz krystallisirt in granatrothen Prismen, die im reflectirten Licht blauviolett oder purpurfarbig sind; zuweilen bilden sich dünne Platten, die mit gelber oder röthlich brauner Farbe durchsichtig sind. Es löst sich in 31 Thln. kochendem und 121 Thln. kaltem Weingeist, Wasser fällt es aus dieser Lösung als amorphes zimmtbraunes Pulver.

Ein anderes noch nicht näher untersuchtes Jodchininsalz entsteht, wenn eine concentrirte Lösung des sauren Chinidinsulfats mit dem 30- bis 40fachen Volumen Weingeist versetzt, mit Jodtinctur behandelt wird. Das Salz krystallisirt in langen Nadeln, die einzeln mit gelblich grüner Farbe durchsichtig sind, oft aber parallel über einander liegen und dann kein Licht durchlassen. Parallel zu seiner Achse polarisirtes Licht geht durch dünnere Platten mit bräunlichgelbem Grün, durch dickere Platten mit Braun. Die Lösung ist dichroistisch.

Bleibt das Salz in der sauren Mutterlauge stehen, so lösen sich die Krystalle allmälig wieder, und an den Gefässwänden setzen sich grosse rhomboëdrische im reflectirten Licht stahlblau purpurrothe, im durchfallenden Licht braune Krystalle ab, die von dem rothen Salz sich durch die Intensität der optischen Erscheinungen unterscheiden. Aus Alkohol umkrystallisirt giebt das Salz nadelförmige rhombische Prismen, welche die gleichen optischen Eigenschaften zeigen.

Die Jodverbindungen werden durch concentrirte Mineralsäuren sowie durch Alkalien zersetzt; die alkoholische Lösung wird durch Chlorwasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und lösliche Metallsulfurete sogleich entfärbt; die verdünnte Lösung der Jodbase wird durch Silbersalz gefällt, es scheidet sich Jodsilber neben einer in concentrirter Salpetersäure löslichen organischen Substanz aus. Stärkmehl färbt sich in gelöstem Jodchinidin sogleich blau.

Weinsaures Chinidin krystallisirt in perlmutterglänzenden Krystallen. *Fe.*

Chinin, Chinium, Chininum, *Quinine*. Organische Base, von Gomes[1]) und von Pfaff[2]) unrein, von Pellétier und Caventou[3]) (1820) zuerst rein dargestellt. Formel nach Liebig[4]): $C_{20}H_{12}NO_2$. Das Atomgewicht wird jetzt allgemein doppelt so hoch angenommen: $C_{40}H_{24}N_2O_4$; Laurent[5]) hatte die Formel $C_{38}H_{22}N_2O_4$ angegeben; die Untersuchungen von Strecker[6]) u. A. haben aber die Richtigkeit der Formel von Liebig bestätigt. Schützenberger[7]) glaubt, dass auch ein Chinin, $C_{42}H_{28}N_2O_4$, existire, welches beim Fällen der sauren Lösung mit Ammoniak sich in grösseren Krystallen ausscheidet, als das

---

[1]) Edinb. Med. and Surg. Journ. 1811. Octbr. p. 420. — [2]) Schweigger's Journ. Bd. X, S. 365. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XV, p. 291, 337; T. XXIV, p. 169. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 49. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 363. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 155. — [7]) Compt. rend. T. XLVII, p. 233; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 351.

gewöhnliche Chinin. Ueber die rationelle Formel des Chinins lässt sich nichts Sicheres angeben; es enthält die Elemente von Chinolin ($C_{18}H_7N$), Methyl (C_2H_3) und Wasser (H_2O_2). Nach den Versuchen von Strecker ist Chinin eine Nitrilbase.

Das Chinin findet sich in den meisten, vielleicht in allen echten Chinarinden, es ist bis jetzt wie auch das Cinchonin nur in diesen Rinden gefunden, so dass diese Basen die eigentlichen Chinarinden charakterisiren. Das Chinin findet sich immer neben anderen organischen Basen namentlich neben Cinchonin in den Rinden, die Basen sind hier an Säuren, besonders an Chinasäure und an Chinagerbsäure, gebunden; es findet sich in verschiedenen Rinden, vorzugsweise in der *China regia* und *Ch. calisaya*, die wenig Cinchonin enthalten, während die gelben und rothen Chinarinden beide Basen in etwa gleicher Menge, die braunen und grauen Rinden aber vorzugsweise Cinchonin enthalten (s. d. Art. Chinarinde). Die Menge des Chinins ist in verschiedenen Chinarinden sehr verschieden, sie wechselt aber auch bei derselben Art, und namentlich soll die Art des Trocknens der frisch geschälten Rinde von grossem Einfluss sein, indem das Chinin und auch wohl die anderen Basen unter Einfluss von hellem Licht sich zersetzen, dunkel gefärbt und unkrystallisirbar werden, und in gefärbte harzartige Körper sich umwandeln. Pasteur macht daher aufmerksam darauf, dass die Chinarinden nach dem Schälen im Dunkeln getrocknet werden sollten, dass dadurch sowohl die Ausbeute vermehrt, als die Gewinnungsweise eine leichtere würde.

Das Chinin hat als Arzneimittel eine grosse Wichtigkeit erlangt, so dass seine Darstellung im Grossen vorgenommen wird. Man hat viel Versuche über die vortheilhafteste Gewinnungsweise dieser Base gemacht, die sich meistens nur auf die Darstellung im Kleinen beziehen [1]); über die Fabrikation des Chinins im Grossen ist nur das Allgemeine mit Sicherheit bekannt. Durch Wasser allein lassen sich die Chininbasen den Rinden bei keiner Temperatur entziehen, weil sie darin schon ursprünglich in unlöslicher Verbindung (mit Chinagerbsäure oder Chinaroth u. s. w.) enthalten sind, oder weil solche Verbindungen sich beim Behandeln mit Wasser durch doppelte Zersetzung bilden; Chinarinden, die zur Darstellung von wässerigen Auszügen (Decoct, Extract) gedient haben, können daher mit Vortheil noch zur Gewinnung der Chinabasen benutzt werden. Man muss deshalb zur Darstellung von Chinin statt Wasser andere Lösungsmittel, verdünnte Säure oder Alkohol, Chloroform, oder flüchtige Oele anwenden.

Sehr häufig wendet man verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure an; man kocht die gemahlene Rinde mit 6 bis 10 Thln. Wasser und $\frac{1}{8}$ der Rinde an Schwefelsäure oder etwa $\frac{1}{4}$ an Salzsäure ein oder mehrere Stunden aus, die Abkochung wird abgegossen und der Rückstand

---

[1]) Vorenton, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 439. — Geiger, Magaz. d. Pharm. Bd. VII, S. 44. — Buchner, Repert. d. Pharm. Bd. XII, S. 1. — Hermann, Berliner Jahrb. Bd. XXVII, 1, S. 116. — Stoltze, Schweiger's Journ. Bd. XLIII, S. 457. — Henry, Journ. de pharm. T. XI, p. 334. — Henry et Plisson, ibid. T. XIII, p. 268 et 369. — Stratingh, Scheikund. Verhandl. Gröningen 1822; Buchner's Repert. Bd. XV, S. 139. — Pelletier, Journ. de pharm. T. XI, p. 249. — Duflos, Berliner Jahrb. Bd. XXVII, 1, S. 100. — Calvert, Journ. de pharm. [3.] T. II, p. 388. — Cassola, ibid. [2.] T. XV, p. 167. — Lebourdais, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 65. — Thiboumery, Journ. de chim. méd. [3.] T. VI, p. 597; Pharm. Centralbl. 1851, S. 78. — Rabourdin, Compt. rend. T. XXXI, p. 783; Pharm. Centralbl. 1851, S. 143.

noch ein- oder zweimal mit Wasser unter Zusatz kleinerer Mengen Säuren ausgekocht. Die Abkochung enthält neben den Basen Chinasäure, Chinagerbsäure und färbende Substanzen, sie wird nach dem Absetzen durch eine mineralische Base im Ueberschuss gefällt entweder mit Kalkmilch oder mit kaustischem Natron; ursprünglich wandte man Magnesia an, die aber zu theuer ist. Beim Fällen mit Kalk bleibt etwas Chinin in der Lösung, da es in Kalkwasser wie in Chlorcalcium nicht unlöslich ist; die hier erhaltenen Mutterlaugen müssen daher gesammelt, nach dem Neutralisiren mit Salzsäure abgedampft und mit kohlensaurem Natron gefällt werden, der Niederschlag wird dann wie unten angegeben behandelt. In gelöstem reinen oder kohlensauren Natron ist das Chinin besonders unlöslich, daher diese Base in neuester Zeit zum Fällen angewendet wird, zumal da ein Theil der fremden Substanzen sich in dem Alkali löst; man neutralisirt dann die saure Abkochung zuerst nahezu mit kohlensaurem Natron, erhitzt und fällt dann mit kaustischem Natron. Der Niederschlag enthält ausser den Chinabasen (und überschüssigem Kalk) Farbstoff, Gerbstoff und andere fremde Substanzen, er wird nach dem Abwaschen ausgepresst und getrocknet, während die abgelaufene Flüssigkeit beim längeren Stehen noch etwas Niederschlag giebt, der dem früher erhaltenen beigemengt wird. Der aus Calisaya- oder Königschinarinde erhaltene Niederschlag enthält nun ausser fremden Substanzen vorwaltend Chinin neben wenig Cinchonin; er wird nach dem Trocknen mit 75- bis 80grädigem Alkohol in der Wärme ausgezogen, die alkoholische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so dass sie kaum merklich sauer reagirt, worauf der Alkohol abdestillirt wird; beim Erkalten gesteht der Rückstand zu einer lockeren Krystallmasse, indem das schwer lösliche basisch-schwefelsaure Chinin fast vollständig heraus krystallisirt; man befreit die Masse durch Abpressen von der braunen Mutterlauge und wäscht mit kaltem Wasser ab. Die Krystallmasse wird dann mit heissem Wasser übergossen, mit frisch geglühter Thierkohle vermischt und damit digerirt; man setzt dann Wasser hinzu, aber nur so viel, um grade alles Chininsalz zu lösen, erhitzt zum Sieden und filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das reine Salz, welches nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf Fliesspapier in freier Luft getrocknet wird, am besten im Schatten, weil die Krystalle im Sonnenlicht leicht gelb werden. Die von den Krystallen abgegossene Lauge giebt beim Verdunsten noch mehr Salz; färbt sich die Lauge beim Abdampfen gelb, so fällt man mit kohlensaurem Natron, löst den Niederschlag wieder in wenig Schwefelsäure und krystallisirt von Neuem.

Wurde Chinarinde verarbeitet, welche wie die braune, graugelbe und andere viel Cinchonin enthält, so zieht man den durch Alkali in dem Auszug mit Säure erhaltenen Niederschlag wegen der schweren Löslichkeit des Cinchonins mit Alkohol von 85 bis 90 Proc. aus; aus der siedenden Lösung krystallisirt beim Erkalten ein Antheil Cinchonin, welches mit kaltem Alkohol abgewaschen wird, den man der Lösung wieder zumischt; es wird dann $^1/_2$ bis $^2/_3$ des Alkohols abdestillirt, worauf beim Erkalten neue Mengen Cinchonin krystallisiren. Man kann die von den Krystallen abgegossene Lauge nochmals abdestilliren; wenn aber nicht ein grosser Ueberschuss von Weingeist angewandt war, scheidet sich zuletzt kein oder nur wenig und unreines Cinchonin ab; die rückständige Lauge, welche nun vorwaltend Chinin enthält, wird mit Schwefel-

säure bis zur kaum merklich sauren Reaction versetzt, und wie oben beschrieben behandelt, um reines schwefelsaures Chinin zu erhalten.

Die braune von dem unreinen schwefelsauren Chinin bei der ersten Krystallisation abgepresste Flüssigkeit enthält neben etwas Chinin viel Cinchonin mit Farbstoffen, Harz und anderen Substanzen, zum Theil Zersetzungsproducte der Chinabasen oder der Gerbsäure. Diese Substanzen verhindern die Krystallisation der Basen und lassen sich durch Fällen mit Alkalien nicht von ihnen trennen; um die Alkaloïde aus dieser Lauge zu gewinnen, sind verschiedene Vorschläge gemacht.

1) Nach Geiger vermischt man die Lauge mit essigsaurem Blei im Ueberschuss, wodurch die harzartige Materie mit Bleioxyd verbunden niederfällt; die abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Schwefelwasserstoff vom Bleisalz. Nach dem Filtriren bekommt man eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, aus der durch ein Alkali die Basen niedergeschlagen werden.

2) Nach Guibourt concentrirt man die braune Lauge bis zu 1,14 specif. Gewicht, mischt dann 1 bis $1^1/_5$ Thle. Kochsalzlösung, ebenfalls von 1,14 specif. Gewicht, dazu und kocht 10 Minuten lang unter beständigem Umrühren, wodurch ein braunes Coagulum sich ausscheidet, während die Flüssigkeit fast farblos wird. Das ausgeschiedene Coagulum kocht man aufs neue mit Kochsalzlösung, mischt diese dann zu der erstern Flüssigkeit und versetzt mit Ammoniak, wodurch die Basen fast farblos ausgefällt werden. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, das Coagulum in Wasser aufgelöst und dieses mit der filtrirten ammoniakalischen Lösung vermischt, doch so, dass das Ganze nicht alkalisch wird. Es entsteht ein brauner Niederschlag, von dem man eine klare fast ungefärbte Flüssigkeit abfiltrirt, die nun mit Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag wird nebst dem zuerst erhaltenen in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, abdestillirt und die beiden Basen dann durch Aether von einander geschieden. Den braunen Niederschlag kann man mit Vortheil noch einmal mit dem ammoniakhaltigen Wasser auf die angegebene Weise behandeln.

3) Duflos empfiehlt folgendes Verfahren: Man verdunste die braune Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz, vermische sie nach und nach unter Umrühren und bei Vermeidung zu grosser Erhitzung mit der Hälfte ihres Gewichts englischer Schwefelsäure und lasse das Gemisch einige Stunden stehen. Dann verdünne man es mit der 10- bis 12fachen Gewichtsmenge Wasser, entferne den grössten Theil der überschüssigen Säure durch Kalkmilch, sondere die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen ab und digerire sie mit einer angemessenen Quantität gewöhnlicher Thierkohle. Die nach beendigter Digestion abfiltrirte Flüssigkeit fälle man mit Kalkmilch in geringem Ueberschuss, ziehe den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol aus, und behandele dann weiter damit nach dem gewöhnlichen Verfahren.

4) Vaillant d. Aelt. empfiehlt, den aus der braunen Lauge durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit $^1/_5$ Terpentin in gelinder Wärme zusammenzuschmelzen, die Masse mit verdünnter Salzsäure auszuziehen und die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln; dann mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag noch einmal ebenso zu behandeln.

5) Nach Henry d. J. und Delondre fällt man die Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak, wodurch die Basen als oxalsaure Salze sich ausscheiden, während die harzartige Materie mit dem Ammoniak ver-

bunden aufgelöst bleibt; oder man fällt mit Galläpfelauszug und zersetzt den Niederschlag durch essigsaures Blei.

Thiboumery zieht den Niederschlag, der durch Fällen der sauren Abkochung mit Alkali erhalten wurde, mit Terpentinöl oder flüchtigem Steinkohlentheeröl, oder auch mit fetten Oelen aus, diese lösen nur die Alkaloide, lassen aber die Farbstoffe ungelöst, man schüttelt dann das Oel mit wässeriger Säure, welche die Basen auflöst, und fällt die wässerige Flüssigkeit mit Natron. Wenn man zu diesem Ausziehen fettes Oel anwendet, so darf dem Alkaloid begreiflich kein freier Kalk beigemengt sein, weil sich sonst Kalkseife bildet; hat man einen kalkhaltenden Niederschlag, so muss man ihn erst in Salzsäure lösen und dann mit Natron oder Ammoniak fällen, um den so erhaltenen Niederschlag nun mit Oel zu behandeln.

Nach Rabourdin[1]) werden die Rinden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, dann Kali zugesetzt und mit Chloroform geschüttelt. Das Chloroform, welches sich ablagert, enthält alles Chinin und Cinchonin und wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche die Alkaloide löst und einen Theil Chinaroth zurücklässt. Man filtrirt und setzt tropfenweise mit dem 20fachen Gewichte Wassers verdünntes Ammoniak dazu, welches erst das noch gelöste Chinaroth in braunen Flocken fällt; sobald weisse Wolken von Alkali erscheinen, die sich beim Schütteln nicht wieder lösen, hört man mit dem Zusatze von Ammoniak auf, filtrirt und fällt dann das Alkaloid rein aus. — Lebourdais[2]) stellt reines Chinin auf folgende Art dar: Er kocht die Rinde der *China calisaya* mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und filtrirt über reine Thierkohle, wodurch die Flüssigkeit Geschmack und Farbe vollkommen verliert. Die ausgewaschene und getrocknete Thierkohle wird mit heissem Alkohol von 85 Proc. behandelt, und die alkoholische Lösung im Wasserbade verdampft, wobei man eine milchige Flüssigkeit erhält, während sich an den Wänden des Gefässes etwas Chinin absetzt. Dieser Absatz wird sammt der milchigen Flüssigkeit mit Schwefelsäure behandelt, wodurch man reines schwefelsaures Chinin erhält.

Statt mit säurehaltendem Wasser kann man die Chinarinde auch gleich mit Alkohol ausziehen; zweckmässig wird hierbei wohl zuerst etwas Kalk beigemischt, um Chinasäure, Gerbsäure, Farbstoffe und dergleichen zu binden und unlöslich zu machen.

Clark[3]) kocht die Chinarinde mit Säure und Wasser aus, neutralisirt die Flüssigkeit genau mit Soda; die ganze Masse wird sodann einige Zeit mit Stearinsäure gekocht, welche Fettsäure alle Chinabasen aufnimmt; nach dem Erkalten wird die erhärtete Stearinsäure, welche alles Chinin nnd Cinchonin enthält, abgenommen, und mit saurem Wasser ausgekocht; in der vom Fett getrennten Lösung wird die überschüssige Säure mit Alkali neutralisirt, dabei scheiden sich sogleich Unreinigkeiten ab, während das Chinin- und Cinchoninsalz beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt.

Von verschiedenen Chemikern sind noch Darstellungsmethoden in

[1]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 143. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. XXIV, p. 65. — [3]) London Journ. of arts. Fevr. 1860, p. 94; Polyt. Centralbl. 1860, S. 478; Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIV, S. 177; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 78.

Vorschlag gekommen, die sich aber nicht zur Fabrikation im Grossen eignen.

Berzelius hat vorgeschlagen, aus dem Chinaauszug die beiden Basen durch einen wässerigen Aufguss von Galläpfeln zu fällen, den Niederschlag nach dem Auswaschen in wässerigem Alkohol zu lösen, aus der Lösung durch essigsaures Blei die Gerbsäure auszuscheiden, und dann aus der durch Schwefelwasserstoff vom Blei und durch Destillation vom Alkohol befreiten Flüssigkeit durch ein Alkali die Basen niederzuschlagen.

Geiger hat zur Entfärbung des mit Salzsäure bereiteten Chinaauszugs die Anwendung von Zinnchlorür empfohlen, wodurch, nach ihm, die färbenden Materien grösstentheils niedergeschlagen werden. Der Ueberschuss des Zinnsalzes wird dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Geiger bemerkt jedoch, dass mit dem Zinnniederschlage auch etwas Chinin und Cinchonin niederfalle.

Hermann wendet ebenfalls Zinnchlorür zur Entfärbung an und schreibt vor, die China mit concentrirter Salzsäure anzufeuchten, das Gemisch längere Zeit der Luft auszusetzen und dann mit Wasser auszulaugen.

Eine andere schon von Pelletier und Caventou empfohlene Methode, den sauren Auszug zu entfärben, besteht darin, dass man ihn mit essigsaurem Blei niederschlägt. Die Entfärbung soll auf diese Weise, namentlich bei Anwendung von basich-essigsaurem Blei, vollständig bewirkt werden, doch soll auch ein Antheil der Basen mit niederfallen.

Stratingh extrahirt 100 Thle. grauer China mit 500 Wasser und 5 Vitriolöl, dann mit 400 Wasser und 4 Vitriolöl, endlich noch mit 300 Wasser und 3 Vitriolöl, jedesmal in einer dem Sieden nahen Temperatur, vermischt die Auszüge mit 7,5 Thln. Alaun, dann mit 28 Thln. kohlensaurem Kali, und kocht den entstandenen Niederschlag mit Weingeist aus. Die Königschina dagegen empfiehlt er mit einer Mischung von Schwefelsäure auszuziehen und den Auszug mit Kalk zu fällen.

Man hat auch vorgeschlagen, die China, bevor man sie mit Säure auszieht, mit einem Alkali zu behandeln, um die Gerbsäure, Chinaroth und andere Materien auszuziehen, deren vollständige Entfernung auf diese Art doch gleichwohl schwerlich erreicht werden dürfte, während in dem Wasser, worin das Alkali aufgelöst ist, ein Antheil der Alkaloide sich löst, und auf diese Weise verloren geht. Nach Stoltze kocht man einen Theil Chinapulver mit 4 bis 6 Thln. Kalkwasser so weit ein, dass die Masse einen dünnen Brei bildet; nach dem Erkalten presst man aus und behandelt den Rückstand noch zweimal auf ähnliche Weise. Dann zieht man ihn mit salzsäurehaltigem Wasser bei 50° C. aus.

Guilbert empfiehlt, die China vor dem Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, Badollier und Cassola sie mit kaustischem Kali zu behandeln. Letzterer umgeht die Anwendung des Alkohols, indem er die mit Kali behandelte gelbe Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug mit kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt, dann die Flüssigkeit verdunstet, den sich dabei noch ausscheidenden Gyps entfernt, endlich die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali fällt, den Niederschlag direct in verdünnter Schwefelsäure auflöst und das so erhaltene Salz mit thierischer Kohle vollends reinigt.

Henry und Plisson haben gleichfalls eine Methode angegeben,

nach der die Behandlung mit Alkohol vermieden wird. Man zieht, nach ihnen, die China mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochend aus, und vermischt den Auszug mit frisch niedergeschlagenem noch feuchtem Bleioxydhydrat, bis er neutral und nur noch wenig gefärbt ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit befreit man mit Schwefelwasserstoff von darin gelöstem Blei, und fällt dann mit Kalkmilch im geringen Ueberschuss. Der Niederschlag wird gewaschen und direct in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Durch das Bleioxyd werden indess auch Chinin und Cinchonin in geringer Menge niedergeschlagen.

Herring[1]) kocht die Rinde mit Natronlauge aus, um Farbstoff, Gummi u. s. w. zu lösen; der Rückstand wird nach dem Auswaschen wiederholt mit schwefelsäurehaltendem Wasser gekocht; die Abkochungen werden bei 50° C. abgedampft und nach dem Klären mit Natron gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure neutralisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Um die durch Aetznatron ausgezogenen Alkaloide nicht zu verlieren wird die Lösung mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, der Farbstoff abfiltrirt und mit Kalk gefällt; aus dem Kalkniederschlag werden die Basen mit Terpentinöl oder Benzol ausgezogen.

Ein unreines Chinin kommt im Handel jetzt als Quinio[2]) vor; es wird aus den frischen Rinden der Bolivia Cinchonen in la Pez durch Mengen mit Kalk und Ausziehen mit Alkohol gewonnen, wobei die Harze und Farbstoffe grösstentheils beim Kalk zurückbleiben, während die Alkaloide sich in Alkohol lösen. Es ist ein gelber wachsglänzender harzähnlicher Körper; diese Masse enthält viel reines Chinin, was sich durch Ausziehen mit Aether uud Verdampfen, Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Krystallisiren als Chininsalz leicht erhalten lässt.

Aus dem nach einer der angegebenen Methoden erhaltenen reinen Chininsalz stellt man nun das reine Chinin dar, indem man das Salz in Wasser mit Zusatz von etwas Säure löst, mit Ammoniak oder Natron fällt. So dargestellt ist das Chininhydrat ein weisser käsiger Niederschlag, der beim Erwärmen in der Flüssigkeit zusammenbackt und nach dem Trocknen eine weisse poröse leicht zerreibliche Masse bildet. Das Chinin ist schwierig krystallisirt zu erhalten, doch krystallisirt es, nach Liebig, aus der heissen etwas Ammoniak haltenden wässerigen Lösung beim langsamen Erkalten in seidenartig glänzenden büschelförmig vereinigten Nadeln. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Chinin in starkem Alkohol krystallisirt es, nach Duflos, in kleinen perlmutterglänzenden warzenförmigen Gruppen.

Das durch Fällen wie durch Krystallisation erhaltene Chinin ist ein Hydrat: $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 6$ aq., was auch Kiessling[3]) bestätigt. Van Heijningen[4]) hat ein anderes Hydrat von Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2$ aq., von ihm γChinin genannt (βChinin ist Cinchonidin, s. S. 1007), dargestellt, indem er eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Chinin mit überschüssigem Ammoniak vermischt einige Zeit stehen lässt, wobei sich auf der Oberfläche feine Nadeln bilden, die nach dem Trocknen wie amorphes Pulver aussehen und aus Alkohol nicht mehr krystalli-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 211; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 505. — [2]) Chem. Centralbl. 1859, S. 913; Buchner's N. Repert. 1860, S. 130. — [3]) Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 338. — [4]) Scheik. Onderz. T. V, p. 319; Pharm. Centralbl. 1850, S. 90.

siren. Nach Heijningen's Angabe giebt dieses Hydrat Salze, welche sich in Bezug auf den Wassergehalt von den gewöhnlichen Chininsalzen verschieden zeigen. Lässt man frisch gefälltes Chinin nach dem Auswaschen unter öfterem Befeuchten längere Zeit der Luft ausgesetzt, so wird die amorphe Masse allmälig krystallinisch, und lässt sich auch aus Alkokol umkrystallisiren.

Ein anderes Hydrat, $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 4aq.$, soll, nach Schützenberger[1]), sich bilden, wenn man in einer verdünnten Lösung von Chinin mit Schwefelsäure durch Zink Wasserstoff entwickelt, und dann mit überschüssigem Ammoniak fällt; der schleimige Rückstand giebt durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten das erwähnte Hydrat als ein durchsichtiges grünliches Harz, das bei 120° C. getrocknet die angegebene Zusammensetzung hat; es ist amorph harzartig, wird bei 35° C. weich, ist bei 100° C. vollkommen geschmolzen, verliert bei 150° C. 2 Aeq. Wasser. Nach Schützenberger bildet es Salze, welche leichter löslich sind als die gewöhnlichen Chininsalze.

Das Chinin ist farb- und geruchlos, es schmeckt eigenthümlich und stark bitter und reagirt alkalisch; es löst sich in etwa 400 Thln. kaltem und 250 Thln. siedendem Wasser; Alkalien vermindern seine Löslichkeit, so wie auch manche Salze, wie Chlornatrium und schwefelsaures Natron. Es löst sich leicht in Alkohol, solcher von 90 Proc. löst in der Siedhitze $^1/_2$ Gewichtstheil Chinin auf und setzt beim Erkalten nichts ab, Aether löst etwa $^1/_{60}$ seines Gewichts; beide Lösungen hinterlassen beim Verdampfen das Chinin als eine harzartige Masse; 100 Thle. Chloroform lösen etwa 59,5, und 100 Thle. Olivenöl 4,2 Chinin (Mich. Pettenkofer[2]); es löst sich auch in ätherischen Oelen.

Die alkoholische Chininlösung giebt bei 22° C. eine Ablenkung des polarisirten Lichts von $[\alpha]_r = -126^0,7$; durch Erwärmen nimmt die Polarisation ab, durch Zusatz von Säuren wird sie dagegen stärker; diese Eigenschaft bietet ein Mittel dar, die Reinheit des Chinins zu ermitteln (Bouchardat[3]).

Das Chinin verbindet sich mit salpetersaurem Silberoxyd zu $AgO . NO_5 + C_{40}H_{24}N_2O_4 + aq.$; diese Verbindung scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung des Chinins auf Zusatz von salpetersaurem Silber krystallinisch ab. Die Verbindung löst sich in 300 Thln. kaltem Wasser; die kochend gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten kleisterartig, die Masse wird aber nach einiger Zeit krystallinisch; sie verliert bei 110° C. das Krystallwasser.

Wenn 1 Aeq. Chinin mit einer Auflösung von 1 Aeq. Quecksilberchlorid und 3 Aeq. Jodkalium zusammengebracht wird, so bildet sich, nach Groves[4]), eine in Nadeln krystallisirende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{40}H_{24}N_2O_4Hg_2I_3$ (?), welche in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich ist, in siedendem Weingeist sich fast in jedem Verhältniss löst.

Das Chinin schmilzt bei 120° C. unter Verlust des Krystallwassers zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine durchsichtige harzartige, beim Reiben stark elektrische Masse giebt.

---

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1055; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 347. — [2]) Buchner's Repert. (1858) Bd. VII, S. 241. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 236. — [4]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XI, p. 97; Chem. Centralbl. 1858, S. 890.

Nach Kiessling schmilzt das trockene Chinin annähernd bei 196° C. Im luftleeren Raum vorsichtig geschmolzen, zeigt es nach dem langsamen Erkalten eine krystallinische Textur, und auf der Oberfläche bilden sich Krystallkerne. Das geschmolzene Chinin wird in Wasser weiss und undurchsichtig, indem es sich wieder damit verbindet.

Zersetzungen des Chinins. 1) Durch Hitze. Wird wenig Chinin vorsichtig erhitzt, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil unzersetzt, beim stärkeren Erhitzen wird es vollständig zersetzt, und verkohlt unter Entwickelung von Ammoniak (und Chinolin?).

Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 250° C. erhitzt, giebt es Chinolin.

2) Durch salpetrige Säure. Wird schwefelsaures Chinin mit salpetrigsaurem Kali und Wasser gekocht, so entwickelt sich reichlich Stickgas, und aus der erkalteten Flüssigkeit fällt Ammoniak Oxychinin, $C_{40}H_{24}N_2O_6$, als einen körnigen weissen Niederschlag, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten einen amorphen Rückstand hinterlässt, der mit Wasser in Berührung aber rasch krystallinisch wird. Das Oxychinin schmeckt weniger bitter als Chinin, es löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol oder Aether; die Krystalle schmelzen bei 100° C., verlieren bei 130° C. ihr Krystallwasser, geben dann eine fast farblose durchsichtige Masse, welche noch bei 140° C. fest bleibt (Schützenberger[1]).

3) Rauchende Schwefelsäure löst das Chinin schon in der Kälte; die nach einiger Zeit verdünnte Lösung wird durch Ammoniak nicht mehr gefällt; mit kohlensaurem Baryt dann gesättigt, hinterlässt das Filtrat beim Verdampfen sulfochininsauren Baryt, $BaO . C_{40}H_{23}N_2O_3 . SO_3$, als einen farblosen Syrup, der zu einer glasigen zerreiblichen schwach bitterschmeckenden Masse eintrocknet, die nicht zerfliesslich aber leicht in Wasser löslich ist (Schützenberger[2]).

Beim Erhitzen von Chinin mit Schwefelsäure färbt sich die Lösung roth, zuletzt schwarz.

4) Durch Chromsäure. Wird Chinin mit etwas wässeriger Schwefelsäure (gleiche Theile Wasser und Säure) übergossen, so zeigt sich auf Zusatz von saurem chromsauren Kali zuerst eine schöne grüne Färbung, die bald gelblich wird (Eboli).

5) Durch Jodsäure. Gleiche Theile Chinin und Jodsäure mit etwas Wasser versetzt und erhitzt, zeigen unter Gasentwickelung kleine aufeinander folgende Explosionen; nähere Untersuchung der Zersetzung ist nicht gegeben (Brett[3]).

6) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. Wird Chinin mit Wasser und Bleihyperoxyd gekocht unter allmäligem Zusatz von Schwefelsäure, so erhält man eine rothe Masse, von der sich ein Theil in Wasser löst, während ein anderer Theil darin unlöslich ist, aus Alkohol aber krystallisirt erhalten werden kann (E. Marchand).

7) Durch Chlor. Leitet man Chlorgas durch in Wasser vertheiltes Chinin, so löst sich das Alkaloid, während sich die Flüssigkeit zuerst hellroth, dann violett, zuletzt dunkelroth färbt. Bei fortgesetzter

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 81; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 350; Chem. Centralbl. 1858, S. 678. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 255; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 254; Chem. Centralbl. 1858, S. 684. — [3]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXVII, p. 116; Pharm. Centralbl. 1855, S. 336.

Einwirkung von Chlor wird die Färbung schwächer, indem sich eine klebende röthliche Masse an den Gefässwandungen abscheidet; diese Masse ist in heissem Alkohol löslich, scheidet sich aber beim Verdampfen als ein körniges Pulver ab; sie löst sich in der Hitze auch in verdünnten Säuren, scheidet sich beim Erhalten aber wieder grösstentheils ab. (Pellétier[1]).

Wird Chinin in Wasser unter Zusatz von etwas Säure gelöst, mit frisch bereitetem Chlorwasser versetzt, so wird die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak smaragdgrün (Brandes[2]). Wenn man hierbei einen Ueberschuss von Ammoniak vermieden hat, so macht ein neuer Zusatz von Chlorwasser die Flüssigkeit zuerst violett, dann dunkelroth. Wird statt Chlorwasser eine mit Salzsäure versetzte Chlorkalklösung genommen, so fällt auf Ammoniakzusatz ein grünes Pulver nieder (Vogel).

Die durch Einwirkung von Ammoniak und Chlor auf Chinin entstehenden Producte sind von Brandes und Leber[3]) aber nur unvollständig untersucht; sie haben versucht, dieses grüne Zersetzungsproduct zu isoliren; sie nennen es Thalleiochin (von θαλλειν, daher nicht Dalleiochin); es besteht, nach ihnen, aus 59,9 Kohlenstoff, 6,7 Wasserstoff, 9,2 Stickstoff und 24,2 Sauerstoff, entsprechend der empirischen Formel $C_{15}H_{10}NO_5$. Sie lösen 1 Grm. schwefelsaures Chinin in 200 Grm. Chlorwasser, und setzen sogleich 25 Grm. flüssiges Ammoniak zu; es scheidet sich Thalleiochin ab, während die Flüssigkeit auch grün bleibt. Köchlin[4]) erhitzt 1 Grm. Chininsulphat mit Chlorkalklösung ($^1/_8$ Liter), Salzsäure ($^1/_{30}$ Liter) und Ammoniak ($1^1/_5$ Liter) auf 25° C., und filtrirt nach dem Erkalten. Das Thalleiochin ist harzartig, geruchlos, grün, in Wasser und Aether, in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich in Alkohol, in Holzgeist und Glycerin mit grüner Farbe; in verdünnten wässerigen Säuren löst es sich mit brauner Farbe, Alkalien fällen es aus den Lösungen unverändert. Essigsäure färbt es blau. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zersetzt. Die alkoholische mit Wasser verdünnte Lösung von Talleiochin färbt Seide und Wolle, so wie die mit Eiweiss gebeitzte Baumwolle.

Wird die grüne vom Thalleiochin abgegossene Flüssigkeit abgedampft, so wird sie röthlich und hinterlässt einen braunen Rückstand, Salmiak, und, nach Brandes und Leber, Rusiochin (s. d. Art.) und Melanochin enthaltend; beim Behandeln mit Wasser lösen sich die beiden ersteren Substanzen, während Melanochin ungelöst bleibt; es ist ein braunschwarzer humusartiger Körper, der sich nur in wässerigen Alkalien löst, durch Säuren aber wieder unverändert gefällt wird. Ein ähnlicher Körper soll sich auch beim Erhitzen von saurem schwefelsauren Chinin für sich bilden.

Wird das Chinin mit Chlorwasser und Kali versetzt, so wird die Lösung schwefelgelb; setzt man der Lösung in Chlorwasser Aetzkali in Stücken, Barytwasser, Kalkwasser, phosphorsaures Natron oder Borax hinzu, so entsteht eine gelbe Fällung, bei vorsichtigem Zusatz des Alkalis zeigt sich vor dem gelben Niederschlag eine rothe Färbung (Vogel).

---

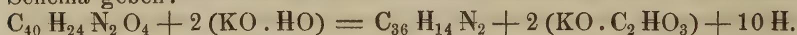
[1]) Journ. de pharm. 1858, Avril; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 48. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. XIII, S. 65. — [3]) Archiv d. Pharm. Bd. XV, S. 259; Bd. XVII, S. 297. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 66; Chem. Centralbl. 1861, S. 224.

Wird Chininsalz mit etwas Wasser übergossen, und dann so viel starkes und salzsäurefreies Chlorwasser hinzugesetzt, dass eine gelbliche Lösung entsteht, so zeigt sich auf Zusatz von gepulvertem Ferrocyankalium zuerst eine hellrosenrothe Färbung, die auf Zusatz von mehr Blutlaugensalz tiefdunkelroth wird. Wird statt festes Ferrocyankalium eine kalt bereitete Lösung des Salzes genommen, so tritt die Färbung erst nach einiger Zeit ein, zeigt sich aber, wenn überschüssiges Ferrocyankalium genommen ist, sogleich auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak, Kalkwasser oder kohlensaurem Kali. Oder man setzt der Chininlösung ein gleiches Volumen Chlorwasser hinzu, und versetzt dann mit einer ammoniakalischen Blutlaugensalzlösung, welche aus 5 Vol. kalt gesättigter Blutlaugensalzlösung, 5 Vol. Wasser und 1 Vol. einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak besteht; es tritt sogleich die rothe Färbung ein, welche sich einige Zeit hält, endlich aber in's Hellgrüne übergeht (Vogel[1]).

8) Durch Jod. Wird Jod mit Chinin zusammengerieben, so bildet sich eine braune amorphe Masse, wahrscheinlich Jodchinin, vielleicht $C_{40}H_{24}N_2O_4I$ (Pellétier). Die gleiche Verbindung scheint bei Einwirkung von jodhaltendem Jodkalium auf gelöstes Chininsalz zu entstehen.

Wird Chininsalz mit alkoholischer Jodlösung versetzt, so entsteht ein Salz von Jodchinin (s. unter schwefelsaures Chinin).

9) Durch Kalihydrat. Chinin mit Kalihydrat auf 180° bis 190° C. erhitzt zerlegt sich, es destillirt Chinolin über, während ameisensaures Salz zurückbleibt; es lässt sich für diese Zersetzung folgendes Schema geben:



$$C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2\,(KO\,.\,HO) = C_{36}H_{14}N_2 + 2\,(KO\,.\,C_2HO_3) + 10\,H.$$

Williams[2]) schlägt vor die durch trockene Destillation des Chinins mit Alkalien erhaltenen Basen zur Darstellung von rothen und violetten Farbstoffen zu verwenden, indem sie mit Uebermangansäure oder Chromsänre oxydirt werden, ähnlich wie Anilin, oder mit Jodamyl u. s. w. zersetzt werden.

10) Durch Jodäthyl. Wird eine alkoholische oder ätherische Lösung von Chinin mit Jodäthyl gemengt, so bilden sich beim Stehen schon in einigen Stunden Krystalle von Jodäthylchinin: $C_{44}H_{29}N_2O_4I$ (Strecker).

11) Durch Jodmethyl. Aus einer Lösung von Chinin in Aether mit Jodmethyl scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln von Jodmethylchinin ab: $C_{42}H_{27}N_2O_4\,.\,I$, welches analog der Aethylverbindung entstanden ist durch Vereinigung des Jodmethyls, C_2H_3I, mit Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$ (Strecker).

12) Durch Benzoylchlorid. Getrocknetes Chinin löst sich in Benzoylchlorid unter Erwärmung, das Gemenge erstarrt nach kurzer Zeit zu Chlorwasserstoff-Benzoylchinin, welches durch Lösen in Wasser von überschüssigem Benzoylchlorid befreit wird, worauf Ammoniak das reine Benzoylchinin fällt; seine Formel ist $C_{54}H_{28}N_2O_6$ d. i. $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$; es ist farblos, harzartig, färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün wie Chinin, verbindet sich mit Säuren;

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 221; Bd. LXXXVI, S. 122; Buchner's N. Repertor. Bd. II, S. 289; Bd. IV, S. 65. — [2]) London Journ. March. 1860, p. 152; Polyt. Centralbl. 1860, S. 783.

das Platindoppelsalz ist $C_{54}H_{28}N_2O_6 . 2HCl + PtCl_2$ (Schützenberger).

13) Durch Chloracetyl wird das Chinin in Acetyl-Chinin, $C_{44}H_{26}N_2O_6 = C_{40}H_{23}(C_4H_3O_2)N_2O_4$, verwandelt, eine halbflüssige harzartige Masse, von brennendem aber nicht bitterm Geschmack, welche sich mit Säuren verbindet (Schützenberger[1]).

Das Chinin ist eines der wichtigsten Arzneimittel, es wird namentlich als schwefelsaures Salz in sehr grosser Menge verbraucht, vorzugsweise wird es als Febrifugum benutzt; nach Bartella ist es in ökonomischer und therapeutischer Hinsicht zweckmässig, dem Chininsalz gleiche Theile Weinsäure beizumengen. Chininsalze sind aber auch sonst vielfach als Arzneimittel benutzt, allgemein gegen Nervenleiden, dann gegen Cholera und gegen zahlreiche Krankheiten; in grösseren Gaben sollen die Chininsalze narkotische Erscheinungen hervorrufen.

Ausser dem Sulfat sind verschiedene Salze des Chinins zuweilen angewendet, so chlorwasserstoffsaures, milchsaures; in vielen Fällen wird das valeriansaure Salz gerühmt; das gerbsaure Salz zeichnet sich durch seinen geringen Geschmack aus in Folge seiner Schwerlöslichkeit. La Camera empfiehlt das antimonsaure Salz, auch das arsenigsaure ist als besonders wirksam gegen Wechselfieber gerühmt.

Bricquet[2]) hat ausführliche Beobachtungen über die Wirkung des Chinins auf gesunde Thiere angestellt; nach ihm wird das Alkaloid nur durch die Nieren abgeschieden, und zwar um so rascher eine je grössere Dosis genommen wurde; $\frac{1}{2}$ Stunde nach seiner Aufnahme konnte das Chinin schon im Harn nachgewiesen werden; um es in diesem Secret aufzufinden, dampft man die Flüssigkeit mit gebrannter Magnesia ab, zieht mit einem Gemenge von Alkohol und Aether aus, dampft wieder zur Trockne ab, und zieht mit Aether aus, der ziemlich reines Chinin löst, was dann durch die Probe mit Chlorwasser und Ammoniak oder Blutlaugensalz (s. S. 1019 u. 1020) sich leicht nachweisen lässt. Herapath schüttelt den Harn mit Kali und Aether, verdampft die ätherische Lösung und versetzt den Rückstand mit einem Tropfen einer Mischung von 3 Grm. Essigsäure, 1 Grm. Alkohol und 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, und setzt dann 1 Tröpfchen einer verdünnten Jodlösung hinzu, worauf sich unter dem Mikroskop das Jodchininsalz leicht erkennen lässt.

Es verdient bemerkt zu werden, dass in einzelnen Chininfabriken eigenthümliche Krankheitserscheinungen bei den Arbeitern bemerkt wurden, während in anderen Fabriken nichts der Art vorkam; Zimmer bemerkte, dass Arbeiter, welche Chinarinde stossen, ein eigenthümliches Fieber bekommen; in Frankreich soll in Chininfabriken eine Hautkrankheit beobachtet sein (Chevallier[3]).

Das Chinin wirkt im hohen Grade fäulnisswidrig, die reine Base im höhern Grade als ihre Salze.

Das Chinin und die Chininsalze kommen nun nicht selten unrein oder selbst verfälscht im Handel vor. Das unvollständig gereinigte Chinin enthält namentlich noch Cinchonin uud Chinidin beigemengt,

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 233; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 125; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 353. — [2]) Compt. rend. T. XXVII, p. 549; Pharm. Centralbl. 1849, S. 140. — [3]) Compt. rend. T. XXXI, p. 517; T. XXXII, p. 910; Pharm. Centralbl. 1850, S. 895; 1851, S. 541.

welche letzteren Basen auch wohl in grösserer Menge absichtlich zugesetzt werden. Das Cinchonin lässt sich durch seine geringe Löslichkeit in Aether leicht nachweisen; man mischt etwa 1 Grm. Chininsalz in einem engen Fläschchen von 20 bis 25 Cub.-Cent. Inhalt mit 10 Cub.-Cent. alkoholfreiem Aether, setzt dann 2 Cub.-Cent. Ammoniak hinzu, und schüttelt stark um; das Chinin löst sich vollständig, ist Cinchonin vorhanden, so bleibt dieses ungelöst, und zwar scheidet es sich an der Grenze zwischen Aether und Wasser ab; mittelst dieses von Liebig zuerst angegebenen Verfahrens kann man sehr geringe Mengen von Cinchonin entdecken; Guibourt schüttelt 2 Grm. Chininsalz mit 12 Grm. Ammoniak, lässt das überschüssige Ammoniak verdampfen, und schüttelt dann mit 24 Grm. Aether, wo sich reines Chinin vollständig löst.

O. Henry[1]) zerreibt 10 Grm. schwefelsaures Chinin mit 4 Grm. essigsaurem Baryt, 60 Grm. Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure; man trennt die Flüssigkeit durch Leinwand von dem Krystallbrei, mischt mit dem doppelten Volumen 90grädigen Alkohol, setzt etwas Schwefelsäure hinzu, filtrirt, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und erhitzt, wobei sich reines Cinchonin abscheidet, dessen Gewicht sich bestimmen lässt; doch erhält man immer einen etwas zu geringen Gehalt. Um die Menge von Cinchonin annähernd zu ermitteln, bestimmt man durch Verdampfen des Aethers die Menge des darin gelösten reinen Chinins; bei einem zweiten Versuch löst man beide Basen in Chloroform, und bestimmt dann die Menge derselben wieder durch Verdampfen, das Mehrgewicht giebt das Cinchonin. Uebrigens ist das Chinin wohl selten ganz frei von Cinchonin, ein Gehalt von 2 bis 3 Proc. ist nicht als Verfälschung, sondern als Folge unvollständiger Reinigung anzusehen.

Das Cinchonidin von Pasteur (in Deutschland meistens Chinidin genannt), lässt sich ähnlich wie das Cinchonin durch seine geringere Löslichkeit in Aether von dem Chinin unterscheiden, doch ist es darin löslicher als Cinchonin, es lässt sich daher nicht in so geringer Menge nachweisen wie dieses. Zimmer[2]) schreibt vor, 1 Grm. des Chininsalzes in 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 24 Tropfen Wasser zu lösen, dann 90 Tropfen Aether und 30 Tropfen Ammoniak zuzusetzen und zu schütteln, wobei Cinchonin und Cinchonidin zurückbleiben, wenn von letzterem nicht weniger als 10 Proc. vorhanden waren; nimmt man mit Cinchonidin gesättigten Aether, so lassen sich geringere Mengen erkennen; von Cinchonin unterscheidet sich Cinchonidin durch seine Neigung, aus der ätherischen Lösung zu krystallisiren, und dadurch, dass es auf Zusatz von etwas mehr Aether sich vollständig löst.

Das Chinidin von Pasteur lässt sich im Chininsalz durch die grössere Löslichkeit des oxalsauren Salzes in kaltem Wasser erkennen; wird ein Chininsalz mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, so schlägt sich das oxalsaure Chinin fast vollständig nieder, während das Chinidinsalz gelöst bleibt.

Als absichtliche Beimengungen finden sich sonst noch im Chininsalz an fremden Substanzen namentlich Salicin, Zucker, Mannit, Milch-

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XVI, p. 327; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1859, S. 606.
[2]) Buchner's N. Repert. Bd. I, S. 142; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 745.

zucker, Stärkmehl, fette Körper, wie Stearinsäure u. s. w., dann kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk, Magnesia u. s. w.; die unorganischen Bestandtheile lassen sich nach dem Verbrennen leicht in der Asche finden, reines Chinin hinterlässt auf dem Platinblech verbrannt höchstens Spuren Asche; kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk, Magnesia und Stärkmehl bleiben auch beim Auskochen mit Alkohol zurück. Salicin giebt sich beim Behandeln des Chinins mit concentrirter Schwefelsäure durch die rothe Färbung zu erkennen, so wie durch die Bildung von salicyliger Säure bei der Destillation mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali. Zucker, Mannit u. dergl. lassen sich durch Behandeln mit Wasser und Baryt trennen, das Filtrat wird mit Kohlensäure zur Fällung des überschüssigen Baryts behandelt, wo dann Zucker oder Mannit gelöst bleibt. Die fetten Säuren bleiben beim Behandeln des Chinins mit verdünnter wässeriger Säure ungelöst zurück.

Namentlich beim schwefelsauren Chinin sind nicht selten 30 bis 40 Proc. fremder Substanzen beigemengt gefunden, so dass also eine Untersuchung nicht unnöthig erscheint. Ueberdies enthalten die Chininsalze oft hygroskopisches Wasser ohne eigentlich feucht zu erscheinen; man darf daher wohl das bei 100° C. entweichende Wasser bestimmen, wobei dann natürlich der normale Krystallwassergehalt zu berücksichtigen ist.

Bei dem hohen Preise des Chinins und der Chininsalze hat man natürlich nach Surrogaten dafür gesucht; es ist nachgewiesen, dass Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin, sowie das sogenannte Chinoïdin ähnlich wirken wie Chinin; mit schwefelsaurem Chinidin angestellte Versuche zeigten, dass es in seiner Wirkung dem Chininsalz fast vollständig gleichkomme. Ausserdem ist namentlich das Bebeerin als Fiebermittel gerühmt, ferner sind viele Bitterstoffe als Ersatzmittel vorgeschlagen; Spatzier empfiehlt die von Alms als Heilmittel gegen Wechselfieber gerühmte *Variolaria amara* Ach., Knop die Salze der Cetrarsäure und Stictinsäure; in Frankreich soll der Petersiliensame bewährt gefunden sein. Schwefelsaures Brucin und Strychnin als Ersatzmittel für Chinin vorzuschlagen, scheint mindestens sonderbar.

Abkömmlinge des Chinins.

Aethylchininiumoxyd.

Aethylchinin. Als Hydrat wahrscheinlich $C_{44}H_{30}N_2O_6 = C_{40}H_{24}(C_4H_5)N_2O_5 + HO = \left.\begin{matrix}C_{40}H_{24}N_2O_4 \,.\, C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2$. Das Aethylchininiumoxydhydrat von Strecker[1]) (1854) dargestellt, wird durch Zerlegung des Jodürs mit Silberoxyd erhalten, es bildet sich Jodsilber, während die Aethylbase in Lösung bleibt; durch Abdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält man einen unkrystallinischen langsam erhärtenden Rückstand. Die Base ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; die wässerige Lösung schmeckt bitter und kaustisch, reagirt stark alkalisch; Aether scheidet daraus einen Syrup ab, der allmälig krystallinisch erstarrt. Das Aethylchinin zersetzt sich schon bei 120° C. Es ist eine starke Base, die an der Luft rasch Kohlensäure anzieht; sie bildet mit den Säuren meistens krystallisirbare Salze.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 155; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 445; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 506.

Aethylchininiumchlorür, $C_{44}H_{29}N_2O_4 . Cl$, lässt sich aus dem Oxydhydrat durch Sättigen mit Salzsäure darstellen, oder durch Behandeln des aus Jodäthylchinin und salpetersaurem Silber dargestellten Nitrats mit Chlornatrium, wo beim Abdampfen das Chlorür sich in feinen zu halbkugelförmigen Massen vereinigten Nadeln abscheidet, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten werden. Mit Platinchlorid versetzt bildet es ein Doppelsalz: $C_{44}H_{29}N_2O_4 . Cl . HCl + 2 PtCl_2$.

Aethylchininiumjodür: $C_{44}H_{29}N_2O_4 . I$. Diese Verbindung direct aus Jodäthyl und Chinin erhalten, löst sich leicht in kochendem Wasser, und krystallisirt daraus leicht in langen seideglänzenden farblosen Nadeln von äusserst bitterem Geschmack; sie verändern bei 110° C. ihr Gewicht nicht, schmelzen in höherer Temperatur und erstarren beim Erkalten glasartig. Die wässerige Lösung des Jodäthylchinin wird durch Ammoniak nicht gefällt; erst ein grosser Ueberschuss von Kali fällt die Lösung, indem sich das in Kalilauge unlösliche Jodäthylchinin unzersetzt abscheidet.

Schwefelsaures Aethylchinin, neutrales, $C_{44}H_{29}N_2O_5 . SO_3 + 8 HO$, bildet sich beim Zersetzen der in Wasser gelösten Jodverbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd; es krystallisirt beim Abdampfen der Lösung, ist in Wasser weniger leicht als in Alkohol löslich.

2) Saures Salz: $C_{44}H_{29}N_2O_5 . HO . S_2O_6 + 4 HO$. Wird die wässerige Lösung von Aethylchinin mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, so bleibt beim Verdunsten im Wasserbad ein saurer Syrup, der unter absolutem Alkohol sich in ein Haufwerk von Krystallnadeln verwandelt. Das Salz ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser löst es sich leicht, kann aber daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden. Die Lösung reagirt sauer, sie wird durch Ammoniak nicht gefällt, durch Kali nur in concentrirter Lösung.

Salpetersaures Aethylchinin lässt sich durch Zersetzung von Jodäthylchinin mit salpetersaurem Silber darstellen, es ist leicht löslich, nicht krystallisirbar. *Fe.*

Chininsalze. Das Chinin ist eine starke Base, es verbindet sich direct mit den Säuren und bildet zwei Reihen Salze: solche die auf 1 Atom Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 1 Atom einer einbasischen Säure enthalten, diese werden jetzt gewöhnlich als neutrale, zuweilen auch wohl als basische Salze bezeichnet; die sauren Salze (früher oft als neutral bezeichnet) enthalten doppelt so viel Säure als die neutralen Salze.

Die Chininsalze sind meistens ungefärbt und krystallisirbar, schmecken bitter, lösen sich weniger leicht in Wasser als in Alkohol, viele sind auch in Aether löslich. Die neutralen Salze reagiren häufig basisch, und werden daher auch als basische bezeichnet. Die sauren Salze sind leichter löslich als die neutralen.

Die Chininsalze sind in wässeriger Säure alle löslich; die reinen Alkalien schlagen daraus das Chinin käseartig, beim Erwärmen zusammenbackend, nieder, der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels; wie die kaustischen verhalten sich die einfach- und doppelt-kohlensauren Salze derselben, Gerbsäure fällt unlösliches weisses Chininsalz, ähnlich verhalten sich oxalsaure und weinsaure Salze; Jod-

lösung fällt die Chininsalze braun, Gold- und Platinchlorid gelb. Nach Pellètier und Caventou fällt Gallussäure alle löslichen Chininsalze, nach Pfaff und Henry nur wenn sie Gerbsäure enthält. Die Salze werden im festen wie im gelösten Zustande am Sonnenlicht leicht gelb, daher bei der Fabrikation von Chininsalzen ein zu helles Sonnenlicht zu vermeiden ist.

Beim starken Erhitzen der Chininsalze werden sie zersetzt, beim vorsichtigen Erhitzen bildet sich Chinicin (s. d. Art. S. 1007).

Die Chininsalze haben grosse Aehnlichkeit mit den Cinchoninsalzen, nur sind sie in Wasser meistens weniger löslich als diese; ihr Verhalten gegen Aether und Ammoniak, so wie namentlich gegen Chlorwasser und Ammoniak (S. 1019), oder Chlorwasser und Ferrocyankalium (S. 1020), unterscheidet sie leicht. Die Lösungen der Chininsalze geben ferner mit Ferrocyankalium einen gelblich weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit, so wie auf Zusatz von viel Ferrocyankalium löst, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Eine verdünnte Cinchoninlösung wird durch Ferrocyankalium gefällt, der Niederschlag löst sich in überschüssigem Fällungsmittel erst beim Erwärmen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in goldgelben Krystallen aus.

Eine Lösung von Phosphorsäure mit Molybdänsäure (Sonnenschein's Reagenz), und ähnlich eine Lösung von Antimonsuperchlorid in wässeriger Phosphorsäure fällen Chinin wie die anderen Alkaloide (Schulze[1]).

Calvert empfiehlt zur Unterscheidung des Chinins vom Cinchonin das Verhalten gegen einen Ueberschuss von Chlorkalk, welcher das schwefelsaure Chinin auflöst, während das schwefelsaure Cinchonin darin unlöslich ist.

Ameisensaures Chinin krystallisirt ähnlich dem schwefelsauren Salz, ist leicht in Wasser löslich.

Arsensaures Chinin ist krystallisirbar, dem phosphorsauren Salz ähnlich.

Chinasaures Chinin findet sich in den Chinarinden und lässt sich direct durch Ausziehen derselben darstellen. Um es rein zu erhalten, wird chinasaurer Baryt mit schwefelsaurem Chinin zersetzt und das Filtrat abgedampft. Es krystallisirt in warzenförmigen Krusten, die an den Kanten durchscheinend, oft hornartig sind, zuweilen bilden sich Krystallnadeln, namentlich wenn die Lösung freie Säure enthält. Das Salz löst sich bei 11°C. in $3^1/_2$ Thln. Wasser und 8 Thln. Alkohol (Baup).

Chlorsaures Chinin bildet feine büschelförmig vereinigte Nadeln, es ist in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt vorsichtig erhitzt zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten eine durchsichtige firnissartige Masse giebt; beim stärkeren Erhitzen zersetzt das Salz sich unter Explosion.

Chlorwasserstoff-Chinin, saures, bildet sich durch Sättigen von Chinin mit Chlorwasserstoffgas, und beim Abdampfen einer Lösung von Chinin in überschüssiger Salzsäure; beim Auflösen in Wasser zerfällt es in freie Säure und neutrales Salz.

Chlorwasserstoff-Chinin, neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HCl + 3 HO$, wird durch Auflösen von Chinin in einem ganz geringen Ueberschuss von heisser Salzsäure erhalten, und krystallisirt beim Er-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 177.

kalten in seideglänzenden Nadeln. Durch zu viel freie Säure wird das Salz leicht harzartig, daher stellt man es zweckmässig durch doppelte Zersetzung von äquilaventen Mengen von schwefelsaurem Chinin und Chlorbarium dar, indem man diese Salze mit Wasser bei 40° C. digerirt und die Lösung bei einer die angegebene Temperatur nicht übersteigenden Wärme abdampft; es krystallisirt dann in kleinen Nadeln, die sich ziemlich schwer in Wasser lösen. Die Lösung wird durch die Chloride von Iridium und Platin gelb, durch Quecksilberchlorid weiss gefällt.

Chlorwasserstoff-Chinin-Platinchlorid, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCl . PtCl_2) + 2HO$, wird durch Fällen der Lösungen erhalten, der Niederschlag ist anfangs flockig weisslich gelb; beim Stehen wird er schwer krystallinisch und orangegelb. Es löst sich in 1500 Thln. kaltem und 120 Thln. siedendem Wasser, und in 2000 Thln. siedendem Alkohol.

Chlorwasserstoff-Chinin-Platincyanid, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCl . PtCy_2)$, wird aus dem Kalium-Platincyanidsalz durch Fällen mit schwefelsaurem Chinin dargestellt (Wertheim).

Chlorwasserstoff-Chinin-Quecksilberchlorid: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCl . HgCl)$. Man löst gleiche Theile von Quecksilberchlorid und Chinin, letzteres unter Zusatz von Salzsäure, in Alkohol, und mischt die Lösungen; bei stärkerem Alkohol setzt sich das Doppelsalz langsam in körnig krystallinischen Massen ab; bei schwächerem Alkohol entsteht das Salz schneller, erscheint aber nicht so krystallinisch. Es ist in Wasser, so wie in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich (Hinterberger).

Citronsaures Chinin, $2(C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO) . C_{12}H_5O_{11} + 11HO$ (nach Wittstein), wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung von Citronsäure mit Chinin in der Siedhitze dargestellt; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser, und fängt bei 160° C. an unter Zersetzung zu schmelzen.

Cyanursaures Chinin. Ein weisses amorphes Salz, löslich in Wasser und Alkohol, lässt sich aber aus keiner dieser Lösungen krystallsirt erhalten (Elderhorst).

Cyanwasserstoff-Chinin-Platincyanür, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCy . PtCy) + 4HO$, wird durch Fällen des Kalium-Platinsalzes mit schwefelsaurem Chinin erhalten. Nach Schwarzenbach[1]) bildet sich beim Fällen von schwefelsaurem Chinin mit Kaliumplatincyanür $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCy . PtCy) + 2HO$, welches amorph niederfällt oder büschelförmige Prismen oder Nadeln bildet und aus kochendem Weingeist krystallisirbar ist. Oder es bildet sich $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCy . PtCy) + 4HO$ in tafelförmigen Krystallen, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. — Ein Salz $3(C_{40}H_{24}N_2O_4) . 2(HCy . PtCy)$ soll durch Fällen von essigsaurem Chinin mit Kaliumplatincyanür als weisser amorpher allmälig krystallinisch werdender Niederschlag erhalten werden.

Essigsaures Chinin krystallisirt schwierig in langen Nadeln, die beim Erhitzen zu einer durchsichtigen Masse schmelzen, sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser lösen. Nach Schwarzenbach krystallisirt aus saurer Lösung ein Salz: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(C_4H_3O_3) + 6HO$. Das Salz verliert schon bei 100° C. Essigsäure.

---

[1]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 518.

Ferridcyanwasserstoff-Chinin, $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . H_3 Cfdy + 3 HO$, wird durch Fällen von kalten concentrirten Lösungen von salzsaurem Chinin und Ferridcyankalium erhalten als goldgelber krystallinischer Niederschlag aus krystallinischen Blättchen bestehend; nach dem Trocknen dem Musivgold sehr ähnlich. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (Dollfus).

Ferrocyanwasserstoff-Chinin, $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . 2 (H_2 Cfy) + 6 HO$, wird durch Mischen von Chinin und Ferrocyanwasserstoff beide in alkoholischer Lösung erhalten; es ist ein orangelber krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich ist.

Fluorwasserstoffsaures Chinin. Frisch gefälltes Chinin löst sich in grosser Menge in Fluorwasserstoffsäure auf; aber selbst nach starker Concentration und langer Ruhe krystallisirt das Salz nicht. Fast zur Trockne verdampft, verwandelt es sich in eine aus sehr feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Masse, die an der Luft bald wieder zerfliesst. In Alkohol ist es sehr leicht löslich; nur bei raschem Verdampfen desselben ist es, ähnlich wie aus Wasser, fein krystallisirt zu erhalten (Elderhorst).

Gerbsaures Chinin wird durch Fällen von gelöstem essigsauren Chinin oder von saurem schwefelsauren Chinin mit Gerbsäure erhalten; der im Anfang bei allmäligem Zusatz der Gerbsäure entstehende Niederschlag ist voluminös, bei Zusatz von mehr Gerbsäure setzt er sich schneller zu Boden; es ist ein weisslich gelbes amorphes wenig bitteres Pulver, welches sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst. Länger mit Wasser in Berührung soll es sich in lösliches gallussaures Salz verwandeln (Lintner). Das gerbsaure Chinin soll als Fiebermittel vor dem schwefelsauren Salz den Vorzug haben, da es weniger energisch auf das Nervensystem und die Verdauungsorgane wirkt.

Harnsaures Chinin entsteht, wenn man Harnsäure und frisch gefälltes Chinin, letzteres im Ueberschusse, mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt; es krystallisirt nicht. Die Lösung trocknet zu einer weissen, blättrigen, amorphen Masse ein. (Elderhorst). Nach Pereyre[1]) heilt das harnsaure Chinin, durch Kochen von schwefelsaurem Chinin mit Harnsäure und Wasser dargestellt, die Wechselfieber sicherer und in kleineren Dosen als ein anderes Chininsalz.

Jodsaures Chinin. Wird wässerige Jodsäure heiss mit Chinin gesättigt, so krystallisirt beim Erkalten neutrales Salz in seideglänzenden in Wasser ziemlich leicht löslichen Krystallen.

Wird die Lösung von neutralem Salz mit freier Jodsäure versetzt so schlägt sich schwerlösliches saures jodsaures Chinin nieder (Serullas). Beim Erhitzen mit Jodsäure wird das Chinin zersetzt (s. S. 1018.)

Jodwasserstoff-Chinin. 1) Neutrales Salz, $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HI$, bildet sich beim langsamen Verdampfen einer Lösung von Chinin in Jodwasserstoffsäure. Es krystallisirt in dünnen Krystallnadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, und beim Erkalten wieder krystallisiren. Das Salz ist auch in Alkohol leicht löslich.

Winckler[2]) stellte aus salzsaurem Chinin (1 Atom) und Jodkalium

---

[1]) Journ. de pharm. d'Anvers Mars 1860, p. 117. — [2]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 145.

(8 Atom) eine Verbindung dar die er Jodchinin nennt; er erhielt es so als eine harzartige Masse, die beim Zerreiben, wobei es nicht elektrisch wird, ein weisses geruchloses luftbeständiges Pulver von bitterem Geschmack giebt, seine Lösungen in Alkohol oder Wasser hinterlassen es beim Abdampfen wieder als durchsichtiges Harz.

2) Saures Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2 HI + 5 HO$, bildet sich beim Auflösen des neutralen Salzes in überschüssiger Jodwasserstoffsäure, und krystallisirt beim Abdampfen in grossen gelben blättrigen sehr sauren Krystallen.

Eine Verbindung von Jodwasserstoff-Chinin mit Jodeisen, angeblich $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HI + 2 FeI$, soll durch Abdampfen eines Gemenges beider Salze als ein harzartiger grüner Körper mit krystallinischem glasartigem Bruch erhalten werden; es löst sich in kochendem Wasser, so wie auch in Alkohol, weniger leicht in Aether. Es soll als Arzeneimittel zweckmässig sein.

Kohlensaures Chinin, saures: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2 (HO . CO_2)$. Beim Fällen von Chininsalzen mit kohlensauren Alkalien soll reines Chinin niederfallen. Suspendirt man das aus 10 Grm. Sulfat durch Ammoniak gefällte Chinin in 1 Liter Wasser und leitet Kohlensäure hinein, so erhält man nach einiger Zeit eine klare alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen an der Luft das Carbonat in nadelförmigen durchscheinenden Krystallen abscheidet, während beim Verdunsten der Lösung nur Chinin erhalten wird.

Das Salz löst sich in Alkohol, nicht in Aether, die Lösung reagirt alkalisch, braust mit Säuren stark auf. Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren bei 110° C. alle Kohlensäure (Langlois[1]).

Mellithsaures Chinin fällt nieder beim Mengen von Mellithsäure und Chinin in alkoholischen Lösungen; der weisse anfangs voluminöse Niederschlag verwandelt sich beim Abwaschen mit schwachem Alkohol in eine aus perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln bestehende Krystallmasse. Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver abscheidet. Bei 100° C. verändert das Salz nicht sein Gewicht, bei 130° C. fängt es schon an sich zu zersetzen (Karmrodt[2]).

Milchsaures Chinin wird beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Chinin in wässeriger Milchsäure in flachen seideglänzenden dem Sulfat ähnlichen Nadeln erhalten; es ist in Wasser leichter löslich als das schwefelsaure Salz, und soll bei Wechselfieber wirksamer als dieses sein (L. L. Bonaparte).

Moringerbsaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{36}H_{14}O_{18}$. Dieses Salz wird, nach Wagner, durch Fällen von moringerbsaurem Kalk mit salzsaurem Chinin dargestellt. Der trockene Niederschlag, ist gelb nicht krystallinisch, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Oxalsaures Chinin, $2 (C_{40}H_{24}N_2O_4, HO) C_4O_6$, bildet sich beim Fällen kalter Lösungen von essigsaurem Chinin mit oxalsaurem Ammoniak; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser wird das Salz aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei es in sehr dünnen Nadeln krystallisirt.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 89; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 326. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 170.

Das Salz löst sich in Oxalsäure und giebt ein krystallisirtes saures Salz.

Phosphorsaures Chinin: $3(C_{40}H_{24}N_2O_4, HO) . 3HO . 2PO_5 + 12HO$ (Anderson[1]). Chinin löst sich in erwärmter Phosphorsäure leicht in grosser Menge; beim Erkalten gesteht die concentrirte Flüssigkeit zu einem Krystallbrei; aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirten seideglänzenden Krystallen ab; das Salz verliert bei 100° C. alles Krystallwasser, es ist neutral, in Wasser und Weingeist löslich.

Anderson hat auch ein anderes Salz mit 24 Aeq. Krystallwasser erhalten.

Rhodanwasserstoff-Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HCyS_2)$, wird durch Fällen von schwefelsaurem Chinin mit Rhodankalium in hellcitrongelben ziemlich grossen monoklinometrischen Krystallen erhalten (Wertheim).

Beim Auflösen von Chinin in wässeriger Schwefelcyanwasserstoffsäure bilden sich zwei untereinander krystallisirende Salze, ein weisses und ein gelbes harzartiges (Dollfus).

Rhodanwasserstoff-Chinin-Quecksilberchlorid, $3(C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HCyS_2) + 8HgCl$, wird durch Fällen des Rhodanwasserstoff-Chinins mit Quecksilberchlorid erhalten (Wertheim).

Rhodanwasserstoff-Chinin-Quecksilbercyanid, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HCyS_2 + 2HgCy$, wird in ähnlicher Weise wie das vorige Salz durch Fällen mit Cyanquecksilber dargestellt (Wertheim).

Salpetersaures Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4, HO . NO_5 + 2HO$. Durch doppelte Zersetzung des neutralen schwefelsauren Chinins mit salpetersaurem Baryt und freiwilliges Verdunsten der Lösung wird es in grossen durchsichtigen prismatischen Krystallen erhalten; es ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Abdampfen einer Lösung von Chinin in verdünnter Salpetersäure scheidet es sich als ölige nach dem Erkalten wachsähnliche Masse aus, welche unter Wasser allmälig krystallinisch wird.

Schwefelsaures Chinin. 1) Neutrales Salz: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . SO_3 + 7HO$ (Regnault). Das schwefelsaure Chinin ist das fast ausschliesslich benutzte Chininsalz, welches in den Fabriken im Grossen aus den Chinarinden gewonnen wird. Man kann es im Kleinen darstellen, wenn man Chinin in verdünnter Schwefelsäure löst, auf Zusatz von einigen Tropfen Alkali krystallisirt es rasch. Die Krystalle sind feine leichte etwas biegsame seideglänzende Nadeln und Blättchen; sie sind monoklinometrisch, beobachtete Combination: $0P . \infty P \infty . [\infty P \infty]$. Die Flächenwinkel $= 0P . [\infty P \infty] = 95^0,50$; $\infty P \infty : [\infty P \infty] = 90^0$. Deutliche Spaltbarkeit parallel $0P$ und ∞P. Oft zeigen sich Hemitropien.

Das krystallisirte schwefelsaure Chinin bildet eine sehr voluminöse lockere Salzmasse, es schmeckt sehr bitter, löst sich bei 13° C. in 240, beim Sieden, nach Baup, in 30 Thln. Wasser (nach Guibourt und Bussy in 265 und 24 Thln.); es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 60 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht; viel leichter beim Sieden; in Aether ist es fast unlöslich. Das Salz löst sich sehr leicht in ver-

---

[1]) Gerhardt hält diese Formel für nicht wahrscheinlich, und hält das Salz $= 2(C_{40}H_{24}N_2O_4, HO) . HO . PO_5 + 4$ aq.

dünnten Säuren. Diese Lösung zeigt einen bläulichen Schiller und polarisirt stark links: $[\alpha]_r = - 147^0,7$ (Bouchardat).

Das Salz verwittert schnell an der Luft und verliert dabei 11,7 Proc. oder 6 Atome Wasser, das bei 100° C. getrocknete Salz ist daher $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HO . SO_3 + 2 HO$, bei 120° C. getrocknet ist es wasserfrei. Auf 100° C. erhitzt wird das schwefelsaure Chinin leuchtend, besonders beim Reiben; es zeigt sich dabei stark positiv elektrisch, was sich leicht am Elektroskop nachweisen lässt; stärker erhitzt, schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit, die bei steigender Temperatur roth wird und endlich verkohlt.

Das schwefelsaure Chinin verbindet sich mit verschiedenen Mengen Wasser, das gewöhnliche Salz des Handels hat die oben angegebene Zusammensetzung; nach Baup giebt es noch ein anderes Sulfat, $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HO . SO_3 + 10 HO$, welches bei 100° C. 15,7 Proc. oder 8 Aeq. Wasser verliert. — Linck[1]) beschreibt noch ein Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . SO_3 + 4 HO$, welches bei 130° C. getrocknet wasserfrei ist.

Van Heijningen[2]) giebt an, dass das aus Ammoniak krystallisirte sogenannte γChinin (s. S. 1016) ein Salz: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . HO . SO_3 + 2 HO$ gebe.

Mit schwefelsaurem Eisenoxyd verbindet sich das Chinin zu einem Doppelsalz, aus einem Gemenge beider Salze setzten sich nach längerer Zeit beim freiwilligen Verdampfen farblose reguläre Octaëder eines Doppelsalzes (Chinin-Alaun) ab (Will[3]); Langeli[4]) stellte weisse Prismen eines solchen Doppelsalzes dar, das in Wasser und Alkohol löslich ist.

Durch Jod wird das schwefelsaure Chinin leicht zersetzt (s. unten).

Das schwefelsaure Chinin ist ein sehr wichtiges Arzneimittel, das Chinin wird fast nur in dieser Form angewendet; das Salz kommt mehr oder weniger rein, zum Theil absichtlich verfälscht vor[5]). Ein gewisser Gehalt des käuflichen Chininsalzes an Cinchonin- und Chinidinsalz kann um so weniger als Verfälschung angesehen werden, da diese Salze im Wesentlichen wie Chininsalze wirken (s. S. 1013).

2) Saures Salz: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . 2 HO . S_2 O_6 + 14 HO$. Das saure Salz bildet sich jedes Mal, wenn das neutrale Salz mit überschüssiger Säure zusammenkommt; es krystallisirt aus einer heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen nadelförmigen Prismen; beim Verdunsten bilden sich grössere rectanguläre Prismen mit zwei, drei oder vier Flächen zugespitzt. Dieses Salz zeichnet sich durch seine grosse Löslichkeit in kaltem Wasser aus; es braucht bei 13° C. 11 Thle., bei 22° C. 8 Thle. Wasser; bei 100° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser, es löst sich leicht in wässerigem Weingeist besonders in der Wärme, weniger leicht in absolutem Alkohol; die Lösung reagirt sauer. Das Salz verwittert an der Luft, die aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle zerfallen an der Luft zu Pulver.

Nach Hahn[6]) krystallisirt ein wasserfreies Salz $C_{40} H_{24} N_2 O_4 . 2 HO . S_2 O_6$ in rhombischen Krystallen. Seine Darstellung ist nicht angegeben.

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 419. — [2]) Scheik. Ond. T. V, p. 319; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 374. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 111. — [4]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXXIII, S. 61. — [5]) Vergl. über die Untersuchung unter Chinin S. 1021 und Instruction des franz. Handelsministeriums zur Erkennung der Reinheit des schwefelsauren Chinins. Journ. de pharm. et de chim. [3.] 1853, Decembr. p. 436; Buchner's N. Repert. (1854) Bd. III, S. 83. — [6]) Archiv. d. Pharm. Bd. XCIX, S. 148.

Schwefelsaures Jodchinin, saures: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . I_2 . 2HO . S_2O_6 + 10HO$. (?) Dieses von Herapath entdeckte Salz, Herapathit von Haidinger, bildet sich bei Einwirkung von Jod auf gelöstes Chinin, nach einer späteren Untersuchung soll es die unwahrscheinliche Formel $C_{57}H_{33}N_2O_5 . I_2 . 2HO . S_2O_6 + 5HO$ haben; der organische Körper soll aus Chinin, $C_{38}H_{22}N_2O_4$, bestehen und einem Zersetzungsproduct desselben $C_{19}H_{11}I_2O$.

Dieses eigenthümliche Salz bildet sich, wenn man saures schwefelsaures Chinin in etwa gleichen Theilen starker Essigsäure unter Zusatz von etwas Wasser löst, auf 70° bis 80° C. etwa erwärmt und dann nach und nach eine Lösung von Jod in Alkohol zusetzt; man lässt die Masse einige Zeit aufeinander einwirken. Beim Stehen der Flüssigkeit setzt sich dann das Jodchininsalz ab in Blättchen von meistens rectangulärer zuweilen von rhombischer Form. Man kann die Krystalle nach dem Abwaschen mit Essigsäure aus Alkohol umkrystallisiren.

Das Jodchininsalz ist im reflectirten Licht smaragdgrün, und zeigt einen lebhaften grünlich gelben metallischen Glanz, ähnlich wie Canthariden oder wie Murexid; im durchfallenden Licht sind die Krystalle fast ungefärbt, oder nur schwach grünlich gefärbt; legt man zwei Blättchen solcher Krystalle so übereinander, dass ihre Achsen sich unter rechtem Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht hindurch; diese Erscheinung zeigt sich selbst noch bei Krystallen von weniger als $^1/_{20}$ Millimeter Dicke; wenn das durchfallende Licht polarisirt ist, so erscheint die eine Platte grün, die andere roth, und der Punkt, wo sie auf einander liegen, ist dunkelbraun. Das Jodchininsalz zeigt daher die optischen Eigenschaften des Turmalins, die Fähigkeit das Licht zu polarisiren und unter gewissen Winkeln der Rotation zu depolarisiren; es polarisirt fünf Mal stärker als Turmalin, und lässt viel mehr Licht durch als dieses; es ist daher sehr wichtig für Herstellung von gewissen optischen Apparaten.

Das schwefelsaure Jodchinin ist leicht in Alkohol löslich und daraus krystallisirbar; in Aether ist es schwierig löslich; es wird durch Ammoniak und fixe Alkalien leicht zersetzt; durch Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wird es kaum zersetzt, leicht durch concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure, so wie durch Salpetersäure. Schwefelwasserstoff so wie gelöste Schwefelmetalle und schweflige Säure oder Chlorwasser entfärben die alkoholische Lösung; salpetersaures Silber fällt Jodsilber und einen organischen Körper; Stärkmehl färbt die alkoholische Lösung sogleich blau.

Trinitrophenylsaures Chinin wird durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Chinin und pikrinsaurem Natron erhalten als gelbes Pulver; es ist wenig löslich in Wasser, beim Kochen damit schmilzt es aber zu ölartigen Tropfen; in Alkohol löst es sich leicht, giebt aber beim Verdunsten der Lösung keine Krystalle (L. L. Bonaparte).

Ueberchlorsaures Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2(HO . ClO_7) + 14HO$. Durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Chinin mit überchlorsaurem Baryt dargestellt. Das Salz scheidet sich bei hinlänglicher Concentration in schweren gelblichen ölartigen Tropfen ab, welche sich bei gelindem Erwärmen wieder lösen; beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in Krystallen aus. Die Mutterlauge giebt beim weiteren Verdampfen wieder die ölartige Modification des Salzes, welche aber sogleich zu Krystallen anschiesst, sobald ein fester Krystall damit in Berührung gebracht wird. Es bildet gestreifte wenig regelmässige Pris-

men, welche besonders in alkoholischer Lauge deutlich Dichroismus von Blau und Gelb zeigen. Es krystallisirt in rhombischen Octaëdern. Auch mit Wasser erwärmt, schmilzt das Salz zuerst zu einem klaren Liquidum und löst sich dann allmälig. Auch in Alkohol ist es löslich. Unter einer Glocke über Schwefelsäure schmilzt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur zu einer klaren spröden Masse mit sehr schönem Dichroismus von Blau und Gelb. Es schmilzt bei 45° C., bei 100° C. verliert es 5 Aeq. Wasser; bei 150° C. bläht sich die Masse stark auf, wird bei 160° C. wieder fest und wasserfrei. Beim weiteren Erhitzen explodirt es sehr heftig und mit starker Flamme.

Bei einer gewissen Concentration der Lösung dieses Salzes scheidet es sich nicht ölartig, sondern in Krystallen mit 2 Aeq. Wasser aus, welche sehr regelmässige stark glänzende rhombische Tafeln bilden.

Ueberjodsaures Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . IO_7 + 22 HO$. Zur Darstellung des Salzes sättigt man Ueberjodsäure mit Chinin, beide in alkoholischer Lösung; beim Verdunsten der Lösung bei 30° bis 40° C. scheidet das Salz sich in rundlichen Massen aus, von deren Mittelpunkt viele nadelförmige Krystalle ausgehen. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leicht auf Zusatz von etwas Salpetersäure; es verliert bei 100° C. nur 4 Aeq. Wasser; bei etwas höherer Temperatur wird das Chinin leicht oxydirt.

Wird wässerige Ueberjodsäure mit Chinin gesättigt im Vacuum verdampft, so scheidet sich eine ölige wie Terpentin klebende Substanz aus, die nach Verdunstung alles Wassers zu kleinen Krystallen wird, welche sich leicht in Wasser lösen, nach einiger Zeit aber unter Verlust von Sauerstoff braun werden; auf Platinblech erhitzt, zersetzen sie sich (Langlois).

Unterschwefelsaures Chinin wird durch Fällen einer siedenden concentrirten Lösung von saurem schwefelsauren Chinin mit unterschwefelsaurem Baryt dargestellt; es krystallisirt beim Erkalten des Filtrats und kann mit kaltem Wasser abgewaschen werden, da es sich wenig darin löst.

Unterschwefligsaures Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . S_2O_2 + 2 HO$ (nach How). Das Salz wird durch Fällen von salzsaurem Chinin mit unterschwefligsaurem Natron, Abwaschen des flockigen Niederschlags mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Das Salz krystallisirt in Nadeln, die sich in 300 Thln. kaltem und leicht in heissem Wasser oder Alkohol lösen; sie verlieren bei 100° C. alles Krystallwasser und geben ein stark elektrisches Pulver (Wetherill[1]). How[2]).

Valeriansaures Chinin. Dieses Salz, welches jetzt auch nicht selten als Arzneimittel Anwendung findet, bildet sich beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Chinin mit etwas überschüssiger Valeriansäure, man mischt dann die Lösung mit ihrem doppelten Volumen Wasser und lässt bei einer Temperatur von höchstens 50° C. verdampfen. Die Lauge bildet dabei allmälig bis auf den letzten Tropfen Krystalle, theils Octaëder, zuweilen Würfel (?), oder seideglänzende Nadeln, die etwas nach Valeriansäure riechen; das Salz löst sich in 110 Thln. kaltem und 40 Thln. heissem Wasser, beim Verdampfen der wässerigen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 150.

[2]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 93; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 571.

Lösung scheidet es sich in ölartigen Tropfen ab, die wasserfreies Salz zu sein scheinen. Das Salz ist leicht in Alkohol löslich; es löst sich wenig in Aether, in welchem es aber aufquillt (L. L. Bonaparte).

Weinsaures Chinin. 1) Neutrales Salz: $2(C_{40}H_{24}N_2O_4, HO).C_8H_4O_{10}$. Man erhält es leicht durch Zersetzen des schwefelsauren Chinins mit neutralem weinsauren Kali, wobei es sich als ein deutlich krystallinisches Pulver abscheidet. Es schmeckt bitter, reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Es scheint wasserfrei zu sein (Arppe).

Löst man Chinin in wässeriger Weinsäure, so bleibt beim Abdampfen nur eine gummiähnliche Masse zurück.

2) Saures Salz: $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HO . C_8H_4O_{10} + 2HO$. Wird eine Lösung von Chinin mit überschüssiger Weinsäure versetzt, so krystallisirt aus der dicken Lauge ein saures Salz, welches bitter und sauer schmeckt und leicht löslich ist, die Lösung opalisirt; das trockene Salz schmilzt beim Erhitzen, ist dann nach dem Erkalten gelb und harzähnlich (Arppe[1]).

Pasteur[2]) giebt an, dass das saure Chininsalz der rechtsdrehenden (gewöhnlichen) Weinsäure sich weniger leicht in Wasser löst, und sein Krystallwasser vollständig erst bei 160° C. verliert; dass das Bitartrat der linksdrehenden Antiweinsäure leichter in Wasser löslich sei und schon bei 100°C. vollständig wasserfrei werde; beide Salze haben ganz verschiedene Krystallform, aber die gleiche Zusammensetzung.

Durch Erhitzen von saurem weinsauren Kali mit Chinin konnte ein Doppelsalz nicht erhalten werden. *Fe.*

Chinium[3]). Unter diesem Namen ist in neuester Zeit in Frankreich ein weingeistiges Chinarindenextract mit Kalk dargestellt bezeichnet. Zur Darstellung sollen verschiedene Chinarinden so gemengt werden, dass das Gemenge auf 1 Thl. Cinchonin 2 Thle. Chinin enthält. Die gepulverten Rinden werden mit der Hälfte ihres Gewichts an Kalkhydrat gemengt und dann mit kochendem Alkohol extrahirt; der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende Rückstand ist das Chinium, 100 Grm. davon sollen 22,2 Grm. schwefelsaures Chinin und halb soviel Cinchoninsalz enthalten (s. auch Quinio unter Chinin S. 1016).

Chinoidin. Mit diesem Namen belegte Sertürner (1828) ein von ihm in rother und gelber (Königs-?) China vermeintlich entdecktes neues nicht krystallisirbares Alkaloïd. Er stellt es dar, indem er gepulverte gelbe Chinarinde zur Entfernung färbender Bestandtheile zweimal mit alkalischem Wasser auskocht, auswäscht und dann wiederholt mit Wasser kocht, welches mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist. Die vereinigten sauren Decocte werden mit Kreide versetzt so lange Aufbrausen stattfindet, dann wird ein kleiner Ueberschuss von Kreide hinzugefügt und auf 1 Pfund China etwa ½ Unze frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat. Nachdem die Flüssigkeit sich abgesetzt, klärt man sie mit Eiweiss, filtrirt nach dem Erkalten und fällt das helle Fluidum mit Aetzkali. Der Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so dass die Flüssigkeit kaum sauer reagirt, und der gebildete

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 331. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 477. — [3]) Journ. de pharm. et de chim. Janv. 1858, p. 72; Buchner's Repert. 1858, Bd. VIII, S. 281.

Gyps abfiltrirt. Nach einigen Tagen krystallisirt reines schwefelsaures Chinin aus, das leicht lösliche Chinoidinsalz bleibt gelöst. Diese Lösung wird mit Kali gefällt, der Niederschlag zu weiterer Reinigung in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit Essigsäure neutralisirt, mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt und nach weiterem Zusatz von Wasser mit Kali niedergeschlagen.

Das so erhaltene Chinoidin ist hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in Farbe und Geschmack dem Chinin und Cinchonin ähnlich, und von stark alkalischer Reaction, aber nicht krystallisirbar. Es bildet mit Säuren klebrige leicht schmelzbare nicht krystallisirende Salze, und wird daraus durch Alkalien in weissen Flocken niedergeschlagen, die beim Erwärmen der Flüssigkeit zu balsamartigen Tropfen schmelzen. Es soll sich besonders durch seine kräftige fiebervertreibende Wirkung und dadurch auszeichnen, dass es mehr Säure zur Neutralisation erfordert, als Chinin und Cinchonin. Das im Handel befindliche Chinoidin wird wohl immer durch Fällung der braunen Chininmutterlaugen mit Ammoniak und nachheriges Trocknen des Niederschlags gewonnen. Doch mögen die Fabrikanten auch anders verfahren, wodurch eine Verschiedenheit des Präparats hervorgerufen wird. Vielleicht ist auch die Anwendung verschiedener Chinarinden von Einfluss. Das Chinoidin des Handels bildet dunkelbraune, an den Kanten durchscheinende harzartige glänzende spröde Massen, die in der Wärme erweichen, sehr bitter schmecken und schwach alkalisch reagiren.

Schon vor Sertürner hatten Bucholz, Pellétier und Caventou u. A. in den bei Bereitung des Chinins erhaltenen braunen Mutterlaugen die Gegenwart eines Alkaloïds vermuthet, doch fanden Henry und Delondre bei Wiederholung der Sertürner'schen Versuche, dass dessen Chinoidin nichts sei als Chinin und Cinchonin in Verbindung mit einer Materie, die sie unkrystallisirbar macht. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Geiger[1]). Man löst, nach ihm, die braune durch Fällung der Chininmutterlauge erhaltene Masse in verdünnter Schwefelsäure, setzt eine Auflösung von essigsaurem Blei im Ueberschuss zu und digerirt damit. Es tritt schon jetzt eine Entfärbung der Flüssigkeit ein, die fast vollständig wird, wenn man sie nach dem Filtriren mit Thierkohle behandelt, welche neben den färbenden Substanzen auch das überschüssige Bleisalz zersetzt und mit niederschlägt. Aus dem fast wasserhellen Filtrat schlägt man Chinin und Cinchonin durch Ammoniak nieder. In dem Bleiniederschlage findet sich eine braune Substanz von harziger Natur. Sie lässt sich mit Alkohol ausziehen, bei dessen Verdunstung sie zurückbleibt. Gewöhnlich enthält sie etwas von den Alkaloïden und schmeckt dann bitter, sonst ist sie geschmacklos und färbt Aether gelb, ohne sich vollständig darin zu lösen. Die alkoholische Lösung wird von Gallustinctur und Leimlösung getrübt, von Brechweinstein und Eisensalzen nicht verändert. Wird die zur Entfärbung angewendete Thierkohle mit Alkohol und Aetznatron digerirt, so erhält man eine braune Lösung, welche beim Verdunsten des Alkohols braune Flocken von einer dem Chinaroth ähnlichen Substanz absetzt.

Liebig[2]) ist der Meinung, dass das gereinigte Chinoidin der Haupt-

---

[1]) Handb. d. Pharm. Bd. II, 3. Ausg. S. 676. — [2]) Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 348 ff.

masse nach nur amorphes Chinin sei. Er fand, dass dasselbe bei der Destillation mit Kalilauge ebensoviel Chinolin liefere als dieses, und dass es kein Harz enthalte, da es sich beim Erwärmen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd unter Abscheidung der Base vollständig löse.

Mit Liebig's Darlegungen scheinen Beobachtungen von Pasteur[1]) in Beziehung zu stehen, nach denen die Chinaalkaloïde durch den Einfluss des Sonnenlichts beim Trocknen der Rinden mehr oder minder in braune harzartige Körper verwandelt werden, wie denn auch die Lösungen ihrer Salze, der Sonne ausgesetzt, sich bald rothbraun färben sollen. Wie das Licht, so soll, nach Pasteur, auch die Wärme wirken, und eben dadurch trete schon bei der Chininfabrikation eine Verwandlung des Alkaloïds in Chinoidin ein (s. unter Chinin S. 1011).

Das Chinoidin des Handels ist ein Gemenge von mehreren Substanzen in oft sehr ungleichen Verhältnissen. Winckler[2]) hat mehrere Sorten untersucht und gefunden, dass dieselben allerdings amorphes Chinin enthalten, und dass dieses in den besten Sorten vorwiegt, daneben fand er aber auch noch in allen mehr oder weniger krystallisirbares Chinin und Cinchonin, dunkelgefärbte harzartige Körper und endlich auch amorphes Cinchonin. Bei seiner Untersuchung befolgte er die nachstehende Methode: Das Chinoidin wurde in concentrirter englischer Schwefelsäure gelöst. Bei Verdünnung der Lösung mit Wasser schied sich eine dunkelgraubraune nach dem Waschen und Trocknen fast schwarze nicht bitter schmeckende Substanz aus; das Filtrat wurde kochend mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch zuerst ein dunkler harziger später aber ein fast weisser Niederschlag entstand. Jetzt wurde noch eine der verwendeten Soda gleiche Menge schwefelsaures Natron hinzugefügt und ein Weilchen digerirt. Nach dem Erkalten hatte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Schicht von gereinigtem blassgelben Chinoidin, am Boden des Gefässes aber eine schwarze harzige bittere Masse abgeschieden, überdeckt mit etwas Cinchonin. Jene wurde abgenommen, die darunter befindliche Flüssigkeit filtrirt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Es entstand ein fast weisser Niederschlag, der sich aber bald harzartig zusammenballte und nach dem gehörigen Waschen gleichfalls gereinigtes Chinoidin darstellte. Ein Theil des letztern befand sich noch in der schwarzen Harzmasse und liess sich abscheiden, indem man dieselbe mit verdünnter Essigsäure behandelte, die Lösung mit Glaubersalz versetzte, welches ein fast schwarzes Harz abschied, und zuletzt mit kohlensaurem Natron fällte.

Eine andere Methode bestand in Folgendem: Gepulvertes Chinoidin wurde mit Aether digerirt, die ätherische Lösung filtrirt, mit Thierkohle behandelt und verdunstet, hinterliess eine blassgelbe bittere harzähnliche Substanz. Diese wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung langsam verdunstet. Es schied sich reines schwefelsaures Chinin in Krystallen ab. Die unkrystallisirbare Mutterlauge wurde verdünnt, nochmals mit Kohle behandelt und mit Ammoniak gefällt. Der blendend weisse Niederschlag ballte sich rasch zusammen. Er bestand aus völlig reinem Chinoidin oder amorphem Chinin. Der bei der ersten Behandlung mit Aether gebliebene Rückstand nochmals

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 110. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIII, S. 361 ff.

mit Aether digerirt, wobei sich das Unlösliche in einen braunen Syrup verwandelte, der nach Winkler amorphes Cinchonin enthält. Die Lösung war braungelb und schied nach einiger Zeit eine bräunlich gelbe krystallinische Masse, bestehend aus Cinchonin und Winckler's Chinidin (s. Cinchonidin von Pasteur) aus. Die davon abfiltrirte Aetherlösung hinterliess beim Verdunsten eine braune Harzmasse, die sich in amorphes Chinin, gelbgefärbtes Cinchonin und eine braune sehr bittere Substanz zerlegen liess.

Das gereinigte Chinoidin wird beim Zerreiben stark elektrisch und giebt ein gelbweisses Pulver, welches sich in Alkohol und verdünnten Säuren vollständig, in Aether mit Hinterlassung von etwas brauner bitterer Substanz auflöst.

Untersuchungen von v. Heijningen[1]) bestätigen es, dass das Chinoidin ein Gemenge ist, nach ihm wenigstens von fünf Körpern, nämlich Chinin, Cinchonin, β Chinin (Chinidin), einer harzartigen farblosen an der Luft leicht braun werdenden Substanz und deren Oxydationsproduct. Das, was Winckler amorphes Chinin oder reines Chinoidin nennt, ist nach v. Heijningen kein reiner Körper, denn wenn man dasselbe selbst in verschlossenen Gläsern eine Zeitlang aufbewahrt, so färbt es sich an der Oberfläche dunkler. Noch schneller geschieht dies, wenn das hellgelb gefärbte Chinoidin im Wasserbade einige Stunden geschmolzen wird, oder wenn die Auflösung desselben in Alkohol oder verdünnten Säuren erwärmt wird. v. Heijningen zog käufliches Chinoidin mit möglichst wenig Aether aus, filtrirte die braungelbe Lösung von dem schwarzbraunen Rückstande, destillirte den Aether ab, löste das Residuum in verdünnter Schwefelsäure und entfärbte mit Kohle. Die entfärbte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag gewaschen und in Aether gelöst. Diese Lösung wurde mit einem Zehntel ihres Volumens 90procentigem Alkohol gemischt und in der Kühle der Verdunstung ausgesetzt. Es schieden sich dabei Krystalle von Cinchonidin aus, die durch Waschen mit Alkohol gereinigt wurden. Die von den Krystallen abgegossene alkoholische Flüssigkeit wurde weiter eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, und der Rest des Alkohols durch Verdunsten entfernt. Nach dem Abkühlen schieden sich aus dieser Lösung Krystalle von schwefelsaurem Cinchonidin aus, die dem gewöhnlichen Chininsalze sehr ähnlich waren. Die Mutterlauge lieferte noch etwas davon, gemengt mit gewöhnlichem schwefelsauren Chinin, und enthielt eine dunkelgefärbte Materie. Alle Krystalle von Cinchonidinsalz wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und von dem gewöhnlichen Chininsalze in der Weise geschieden, dass man sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure in kaltem Wasser löste, die Lösung durch Ammoniak fällte und den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in 90procentigem Alkohol löste. Bei langsamem Verdunsten krystallisirte das Cinchonidin, das Chinin blieb gelöst.

Den dunkelbraunen harzartigen Rückstand, den der Aether vom Chinoidin hinterlassen hatte, löste v. Heijningen in verdünnter Schwefelsäure, entfärbte mit Thierkohle, fällte dann mit Ammoniak, löste den getrockneten Niederschlag in heissem Alkohol und liess krystallisiren.

---

[1]) Scheikund. Onderzoek. gedaan in het Laborat. der Utrechtsche Hoogeschool 5. Deel 4 Stuk S. 234.

Es schied sich Cinchonin aus, während wiederum die braunfärbende Substanz in Auflösung blieb.

Abgeänderte Untersuchungsmethoden des Chinoidins führten zu denselben Resultaten. Was nun die die Alkaloïde im Chinoidin begleitende Substanz betrifft, so findet sie sich in Winckler's sogenanntem gereinigten Chinoidin im farblosen Zustande, im käuflichen ist sie theils farblos, theils durch Oxydation gefärbt vorhanden. v. Heijningen's Versuche geben keinen genauen Aufschluss darüber, nur schliesst er aus vergleichenden Analysen, dass der Körper stickstofffrei sein müsse.

W. Schwabe glaubt im käuflichen Chinoidin ein neues Alkaloïd entdeckt zu haben, welches er β Cinchonin (s. d. Art.) nennt. De Vrij hat das Vorhandensein der von Heijningen β Chinin (Chinidin) genannten Base im Chinoidin bestätigt. Auch Delffs [1]) hat diese Base erhalten; um den sie begleitenden und am Krystallisiren hindernden harzartigen Körper zu beseitigen, löste er das nach v. Heijningen dargestellte Alkaloïd in verdünnter Schwefelsäure, so dass noch ein Rückstand blieb und fällte das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak, welches den fremden Körper aus dem Niederschlage zum Theil auflöste. Der Niederschlag wurde gewaschen, in Alkohol gelöst, mit Kohle behandelt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass sich nur basisches Salz bilden konnte. Beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirte das dem gewöhnlichen Chininsalze täuschend ähnliche Chinidinsalz.

Man sieht, dass die Acten über das Chinoidin noch keineswegs geschlossen sind.

Das käufliche Chinoidin enthält zuweilen Harz, Colophon, Asphalt, Guajak, schwefelsaures Kali, schwefelsaures und phosphorsaures Natron, Kalksalze, Bleioxyd, metallisches Blei und Kupfer etc. Die Prüfung geschieht mit Alkohol und verdünnten Säuren; in beiden muss es völlig löslich sein; Mineralsubstanzen, Salze und dergleichen bleiben bei der Behandlung mit jenem, Harze, Colophon etc. bei der Behandlung mit diesen ungelöst zurück. Gutes Chinoidin lässt ausserdem bei der Behandlung mit Aether einen verhältnissmässig geringen Rückstand. *Wp.*

Chinoïlin, Chinoleïn, Chinolin. Das zuerst von Gerhardt dargestellte Zersetzungsproduct von Chinin oder Cinchonin mit Kalihydrat, später als ein Gemenge verschiedener Basen erkannt, worunter Picolin, Lutidin, Collidin, Leucolin, Lepidin und Cryptidin. Für das Leucolin, welches zwischen 216° und 221° C. übergeht, ist der Name Chinolin beibehalten, und damit also synonym (s. Bd. IV, S. 840).

Chinon, *Quinone.* Formel: $C_{12}H_4O_4$ [2]). (1838) von Woskresensky entdeckt und Chinoyl genannt.

---

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. X, S. 321. — [2]) Literatur: Woskresensky, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 268; aus dem Bulletin scient. de St. Petersbourg im Journ. f. prakt. Chemie Bd. XVIII, S. 419; Bd. XXXIV, S. 251. — Wöhler, Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. XLV, S. 354; Bd. LI, S. 145, Bd. LXIX, S. 294. — Wöhler u. Frerichs, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 335. — Städeler, Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. LXI, S. 101, Bd. LXIX, S. 300. — Piria, Annal. d. Pharmacie Bd. XXX, S. 167. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXII, S. 281. — A. W. Hofmann, Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. XLII, S. 55. — Stenhouse, Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. XCI, S. 307. — Laurent, Revue scientif. T. XIX, p. 141; Auszug, Journ. f. prakt. Chemie

Es bildet sich bei der Oxydation der Chinasäure und der chinasauren Salze mit Braunstein und Schwefelsäure, und es lassen sich auf diese Weise sehr geringe Mengen derselben erkennen. Stenhouse erhielt jedoch Chinon auf diese Weise auch aus der Caffeesäure, sowie aus den Caffee-Blättern und -Bohnen und den Blättern der gemeinen Stechpalme (*Ilex aquifolium*). Auch aus der Säure des Paraguaythees den Blättern und Zweigen des Hartriegels (*Ligustrum vulgare*), dem gemeinen Epheu (*Hedera helix*), von *Quercus ilex*, *Quercus robur*, *Ulmus campestris*, *Fraxinus excelsior* und *Cyclopia latifolia* (de Candolle) erhielt er bei verhältnissmässig niederer Temperatur ein gelbes Destillat, welches durch Ammoniak dunkel humusähnlich gefärbt wurde, woraus er ebenfalls auf die Gegenwart von Chinon schliesst. Auch bei der trocknen Destillation der chinasauren Salze sowie bei der Destillation des Arbutins und des Hydrochinons bildet sich Chinon.

Man stellt das Chinon am besten, nach Woskresensky, durch Destillation von Chinasäure oder irgend einem chinasauren Salz mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. Schwefelsäurehydrat, das man vorher mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt hat, dar. Man erwärmt gelinde in einer Retorte, wobei die Masse sich stark aufbläht und leicht übersteigt, namentlich wenn sie zu dünn ist. Man muss sich deshalb genau an die Vorschrift halten und auch nicht mehr als etwa 100 Grm. Chinasäure oder chinasaures Salz auf einmal anwenden, weil die heissen Dämpfe der bei der Destillation sich entwickelnden Kohlensäure sonst viel Chinon mit fortreissen. Nach Wöhler bringt man die Mischung am besten in einen sehr geräumigen Kolben, der mit einer weiten, 6 bis 8 Fuss langen Glasröhre verbunden ist, an deren unterem Ende man einen Kolben anlegt, welchen man, sowie die Glasröhre, gut abkühlt. Schon beim Unterlegen einiger glühender Kohlen beginnt die Einwirkung; man nimmt dieselben alsdann gleich weg, da durch die eintretende Reaction die Masse sich hinreichend von selbst erhitzt. Das meiste Chinon setzt sich schon in der Glasröhre in schönen gelben krystallinischen Nadeln ab, während die Vorlage eine Lösung desselben, nebst viel Ameisensäure enthält. Spült man mit dieser Flüssigkeit die Röhre aus, filtrirt, wächt einigemal mit wenig kaltem Wasser aus, presst zwischen Fliesspapier und trocknet die Krystalle über Chlorcalcium, so erhält man ganz reines Chinon. Auch aus syrupartigem chinasauren Kalk kann man auf diese Weise ganz reines Chinon darstellen. Die Oxydation der Chinasäure geschieht nach der Gleichung: $C_{14}H_{12}O_{12} + 2\ O = C_{12}H_4O_4 + C_2H_2O_4 + 6\ HO$, wobei jedoch ein Theil der Ameisensäure durch weitere Oxydation in Kohlensäure verwandelt wird.

Das so erhaltene Chinon stellt goldgelbe glänzende Krystalle dar, welche schwerer als Wasser sind, bei 115,7° C. schmelzen (wenigstens im trockenen Zustand) und bei 115,2° C. wieder krystallinisch erstarren (Hesse). Nach älteren Angaben schmilzt das Chinon schon in kochendem Wasser.

Das Chinon lässt sich ohne Veränderung leicht sublimiren und verbreitet dabei einen durchdringenden, die Augen heftig angreifenden

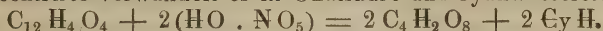
---

Bd. XXXVI, S. 283. — Hesse, Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. CX, S. 200, Bd. CXII, S. 52; Bd. CXIV, S. 293. — Uloth, Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. CXI, S. 215.

Geruch. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt es in einem Gefässe von einer Stelle zur andern. In kaltem Wasser löst es sich schwer, leicht in heissem mit goldgelber Farbe, sowie in Alkohol und Aether; die Lösungen sind neutral gegen Pflanzenfarben. Beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung krystallisirt das Chinon in langen Prismen, welche weniger durchsichtig und dunkler sind als die durch Sublimation erhaltenen. Aus kochendem Jodäthyl krystallisirt es beim Erkalten in schönen Blättern. Die wässerige Lösung färbt die Haut unabwaschbar braun. Nach Wöhler und Frerichs wirkt das Chinon nicht giftig. Neutrale Lösungen von Silber-, Kupfer- und Bleioxydsalzen geben mit einer wässerigen Chinonlösung keinen Niederschlag, aber mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht eine blassgelbe gallertartige Masse (Woskresensky).

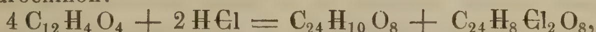
Die Constitution des Chinons lässt sich etwa durch das Schema: $C_{12}H_4O_2\}O_2$ versinnlichen; Hesse hält es für ein Radical.

Verwandlungen des Chinons: 1) durch Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure löst das Chinon zu einer gelben Flüssigkeit auf, concentrirte verwandelt es in Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure:



$$C_{12}H_4O_4 + 2(HO\,.\,NO_5) = 2\,C_4H_2O_8 + 2\,CyH.$$

2) Durch Chlorwasserstoffsäure. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es mit gelber Farbe, concentrirte färbt es sogleich grünlich schwarz, worauf es sich zu einer anfangs röthlich braunen, später farblos werdenden Flüssigkeit löst, während der Geruch des Chinons verschwindet. Anfangs bilden sich grünes Hydrochinon und braunes Chlorhydrochinon:



$$4\,C_{12}H_4O_4 + 2\,HCl = C_{24}H_{10}O_8 + C_{24}H_8Cl_2O_8,$$

welche durch mehr Chlorwasserstoffsäure in farbloses Chlorhydrochinon verwandelt werden:



$$C_{24}H_{10}O_8 + C_{24}H_8Cl_2O_8 + 2\,HCl = 4\,C_{12}H_5ClO_4.$$

Auch mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bildet das Chinon, nach Wöhler, farbloses Chlorhydrochinon.

3) Durch Chlor. Trockenes Chlorgas verwandelt das Chinon unter starker Wärmeentwickelung in Trichlorchinon: $C_{12}HCl_3O_4$ (Woskresensky). Erhitzt man Chinon mit einer Mischung zur Chlorbereitung, so bilden sich gechlorte Chinone, in welchen 1, 2, 3 oder alle 4 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali wird das Chinon vollständig in Quadrichlorchinon (Chloranil) verwandelt, doch bilden sich dabei anfangs auch weniger Chlor enthaltende Chinone.

Auch durch Königswasser wird es in Chloranil verwandelt.

4) Durch Schwefelsäure. Von wasserfreier Schwefelsäure sowie von Schwefelsäurehydrat wird das Chinon verkohlt.

5) Durch Alkalien. Erwärmt man Chlor mit schwacher Kalilauge oder mit Ammoniak, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, braun und zuletzt schwarz wird und mit Säuren versetzt einen schwarzen voluminösen Niederschlag giebt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist er schwer in Wasser und Alkohol löslich. Woskresensky nannte diesen Körper Chinonsäure. Laurent stellte für ihn die Formel $C_{12}H_4O_6$ auf, obschon Woskresensky's Analyse dafür $1\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff zu wenig giebt, und hält ihn für identisch mit der von Piria durch Einwirkung der Luft auf befeuchtetes salicyligsaures Kali erhaltenen Melansäure. Auch

beim Abdampfen einer Lösung von Hydrochinon oder grünem Hydrochinon in Ammoniak bleibt eine schwarze humusartige Masse, welche wahrscheinlich Chinonsäure ist (Wöhler).

Mit festem Kalihydrat bildet das Chinon eine blaue Masse.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über in einer Röhre befindliches Chinon, so verwandelt sich dasselbe, unter Abscheidung von Wasser in eine schöne smaragdgrüne krystallinische Masse, welche mit Wasser eine beinahe schwarze Lösung bildet. Wegen fehlender Stickstoffbestimmung lässt sich die Formel dieses von Woskresensky Chinonamid genannten Körpers nicht sicher bestimmen. Insofern derselbe das Auftreten von Wasser bei der Zersetzung beobachtete, lässt sich die von Hesse vorgeschlagene Formel $C_{36}H_{15}NO_{12} = 3\,C_{12}H_4O_4 + NH_3$ nicht annehmen vielleicht aber folgende: $C_{36}H_{14}N_2O_8 = 3\,C_{12}H_4O_4 + 2\,NH_3 - 4\,HO$, welche in 100 Thln. 63,5 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff verlangt, während Woskresensky im Mittel 63,0 Kohlenstoff und 4,9 Wasserstoff fand.

6) Durch Kalk. Wirft man auf Aetzkalk einige feuchte Chinonkrystalle, so färbt sich derselbe an den Berührungsstellen schön indigblau. Das zerriebene Pulver ist blau und zeigt auf glatten Flächen Kupferglanz, wie Indigo. Die blaue Masse riecht nach Chinon, jedoch verschwindet der Geruch oft schon nach Zusatz von wenig Wasser. In mehr Wasser löst sich dieselbe mit schwarzgrüner Farbe, die allmälig missfarbig wird.

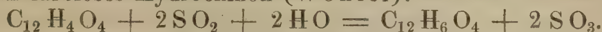
7) Durch Schwefelwasserstoff. Trockenes Schwefelwasserstoffgas verändert das trockene Chinon nicht, leitet man aber Schwefelwasserstoff in die kalte wässerige Lösung desselben, so wird sie anfangs roth und später scheiden sich Flocken eines Gemenges von braunem Sulfohydrochinon und grünem Hydrochinon aus (Wöhler). Fährt man mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, so bildet sich, unter Abscheidung von Schwefel, gelbes Sulfohydrochinon.

Braunes Sulfohydrochinon: $C_{12}H_5O_4S_2$. Filtrirt man den schwarz- bis rothbraunen Niederschlag sogleich ab und behandelt denselben mit etwas Weingeist, so bleibt das grüne Hydrochinon meist ungelöst. In Alkohol ist der Körper sehr leicht mit tief gelbrother Farbe löslich und bleibt beim Verdunsten amorph, glänzend und durchscheinend zurück. Er ist geschmack- und geruchlos und sehr leicht schmelzbar. Beim Erhitzen verbrennt er unter Bildung von schwefliger Säure.

Gelbes Sulfohydrochinon: $C_{12}H_6O_4S$. Es entsteht durch länger fortgesetzte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das braune Sulfohydrochinon. Am besten sättigt man eine alkoholische Chinonlösung mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung färbt sich dabei anfangs braun, zuletzt hellgelb und trübt sich durch ausgeschiedene Schwefelkrystalle. Durch Filtriren und Eindampfen im Vacuum erhält man das gelbe Sulfohydrochinon als gelbliche krystallinische Masse, die schon unter 100^0 C. schmilzt, wobei sie sich theilweise zersetzt. In Alkohol, Aether und Essigsäure löst es sich mit röthlich gelber Farbe. In heissem Wasser ist es auch löslich und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils daraus ab, wobei das Wasser sich milchig trübt. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich zuerst ein grünlicher schwefelhaltiger Körper, zuletzt farbloses Hydrochinon aus. Uebergiesst man das gelbe Sulfohydrochinon mit Chinonlösung, so scheidet sich

braunes Sulfohydrochinon aus, während sich gleichzeitig farbloses und grünes Hydrochinon bilden. Die alkoholische Lösung des gelben Sulfohydrochinons giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag.

8) Durch schweflige Säure. Schweflige Säure verwandelt das Chinon in farbloses Hydrochinon (Wöhler):



$$C_{12}H_4O_4 + 2\,SO_2 + 2\,HO = C_{12}H_6O_4 + 2\,SO_3.$$

Beim weiteren Einleiten von schwefliger Säure vereinigt sich diese mit dem farblosen Hydrochinon zu gelben Krystallen von der Formel $3\,(C_{12}H_6O_4) + 2\,SO_2$ (Clemm). Setzt man zu einer Chinonlösung eine unzureichende Menge von schwefliger Säure, so bildet sich grünes Hydrochinon (Wöhler):



$$2\,C_{12}H_4O_4 + 2\,SO_2 + 2\,HO = C_{24}H_{10}O_8 + 2\,SO_3.$$

Trockene schweflige Säure wirkt nicht auf Chinon.

9) Durch Jodwasserstoff oder Tellurwasserstoff wird das Chinon unter Abscheidung von Jod oder Tellur in farbloses Hydrochinon verwandelt.

10) Durch Jodäthyl. Erhitzt man Chinon mit Jodäthyl längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 118° C., so bilden sich, nach Hesse, lange weisse, nicht näher untersuchte Krystalle.

11) Zinnchlorür verwandelt das Chinon in grünes Hydrochinon, ebenso schwefelsaures Eisenoxydul, sowie Zink, welches man in die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Chinons bringt. Auch das Durchleiten eines galvanischen Stromes durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Chinons bewirkt dieselbe Zersetzung.

Phosphorwasserstoffgas, Arsenwasserstoffgas, sowie auch Cyanwasserstoffsäure und Bittermandelöl sind ohne Wirkung auf Chinon.

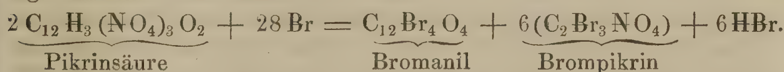
Abkömmlinge des Chinons.

Bromchinone.

Man kennt von denselben nur die dem Chloranil entsprechende Verbindung, und obwohl dieselbe nicht aus Chinasäure oder Chinon, sondern aus Pikrinsäure erhalten wurde, so wollen wir sie doch hier aufführen.

Quadribromchinon.

Bromanil: $C_{12}Br_4O_4$. Es wurde 1854 von Stenhouse bei der Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure erhalten, es bildet sich analog daraus wie Chloranil.



$$2\,\underbrace{C_{12}H_3(NO_4)_3O_2}_{\text{Pikrinsäure}} + 28\,Br = \underbrace{C_{12}Br_4O_4}_{\text{Bromanil}} + 6\,\underbrace{(C_2Br_3NO_4)}_{\text{Brompikrin}} + 6\,HBr.$$

Erhitzt man Pikrinsäure mehrere Stunden mit Brom und Wasser in einer Retorte, mit welcher man mittelst Gyps einen aufrecht stehenden Kühlapparat verbunden hat, und fügt, so oft das Brom verschwunden ist, neue Mengen desselben zu, so entweichen wenig permanente Gase und in der Retorte bleibt ein Gemenge, welches hauptsächlich Bromanil und Brompikrin ist. Destillirt man nun den Rückstand, so geht das Brompikrin über und in der Retorte bleibt das Bromanil, welches man durch Behandlung mit heissem Wasser von unveränderter

Pikrinsäure und durch kalten Alkohol und Aether von einer harzartigen Materie befreit. Wird das Bromanil dann noch zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man es ganz rein in prachtvollen goldglänzenden Krystallschuppen, die dem Chloranil sehr ähnlich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Bromanil zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt sehr leicht in schwefelgelben Krystallen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in Aether oder kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leicht löslich. Durch längeres Kochen mit Wasser scheint ein kleiner Theil in Bromanilsäure verwandelt zu werden, da das Wasser allmälig eine violettrothe Färbung annimmt. In seinem chemischen Verhalten gleicht es ganz dem Chloranil.

Verwandlungen des Bromanils: 1) Durch schweflige Säure. Leitet man unter Erwärmen schweflige Säure zu in Alkohol vertheiltem Bromanil, so löst es sich auf und die entfärbte Lösung giebt beim Verdunsten farblose gelbglänzende Krystalle von Quadribromhydrochinon (Bromhydranil) $C_{12}Br_4H_2O_4$. Langsamer geschieht die Bildung desselben beim Kochen von wässeriger schwefliger Säure mit Bromanil, da auch das Bromhydranil in Wasser nur wenig löslich ist. In Alkohol und Aether löst es sich leicht und wird durch Wasser aus der concentrirten alkoholischen Lösung als weisses Krystallpulver abgeschieden. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt in zarten farblosen Blättchen.

2) Durch Kali. In warmer Kalilauge löst sich das Bromanil schnell und bildet damit eine purpurfarbige Lösung, aus der sich bald tief braunrothe Nadeln von bromanilsaurem Kali abscheiden.

Zersetzt man die wässerige purpurfarbige Lösung der Krystalle mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure (Essigsäure bewirkt die Zersetzung nicht), so scheiden sich allmälig glänzende röthliche, nach dem Trocknen bronzefarbige Krystallschuppen von Bromanilsäure, $C_{12}H_2Br_2O_8 = 2HO.C_{12}Br_2O_6$, ab, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt. In Wasser und Alkohol löst sich die Säure mit Purpurfarbe, in Aether mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Alkohol in purpurroth übergeht.

Bromanilsaure Salze. Man kennt nur Bromanilsaures Kali, $2KO.C_{12}Br_2O_6 + 2$ aq. (im Vacuum getrocknet); und erhält es wie oben angegeben. In alkalischen Flüssigkeiten ist das Salz unlöslich, aber leicht löslich in reinem Wasser. In Alkohol ist es fast unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit den meisten Salzen der schweren Metalloxyde, sowie des Baryts schwer lösliche Niederschläge, die denen durch chloranilsaures Kali hervorgebrachten sehr ähnlich sind.

3) Durch Ammoniak. Durch Erwärmen von Bromanil mit Alkohol und wässerigem Ammoniak oder besser durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas zu Bromanil, welches in erwärmtem Alkohol vertheilt ist, bildet sich ein braunrothes Krystallpulver von Bromanilamid (Bibromchinonamid), $C_{12}Br_2N_2H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}Br_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$. In Wasser, Alkohol und Aether ist es fast unlöslich und sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in braunen Krystallen.

Löst man Bromanil in starkem wässerigen Ammoniak auf, so scheiden sich aus der rothbraunen Lösung tief braunrothe Krystalle, wahrscheinlich von bromanilaminsaurem Ammoniumoxyd, aus. Auch bei der Darstellung von Bromanilamid mittelst Alkohol und

wässerigem Ammoniak bleibt im Alkohol ein Theil bromanilaminsaures Ammoniumoxyd gelöst. Zersetzt man die wässerige Lösung des Salzes vorsichtig mit Schwefelsäure, so scheiden sich fast schwarze Nadeln von Bromanilaminsäure aus. Tritt hierbei Erhitzung ein, so entfärbt sich die Lösung, und es scheiden sich Krystalle aus, welche wahrscheinlich Bromanilsäure sind.

Chlorchinone.

In dem Chinon lassen sich 1, 2, 3 oder alle 4 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten und man erhält Gemische dieser Substitutionsproducte bei der Einwirkung von Chlor auf Chinasäure, chinasaure Salze, Chinon oder Arbutin. Das vierfach gechlorte Chinon (das sogenannte Chloranil) ist ausserdem ein häufiges Product der Einwirkung von Chlor auf organische Körper. Die Chlorchinone wurden namentlich von Städeler untersucht.

Monochlorchinon.

Chlorchinon: $C_{12} H_3 Cl O_4$. Man erhält dasselbe, wie oben bei den Verwandlungen des Chinons angeführt, gleichzeitig mit den anderen gechlorten Chinonen. Zur Darstellung derselben erhitzt man, nach Städeler, am besten 1 Thl. chinasaures Salz (chinasaures Kupferoxyd) oder die äquivalente Menge Chinasäure mit 4 Thln. eines Gemisches von 2 Thln. Braunstein und 3 Thln. Kochsalz und 4 Thln. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Es entwickelt sich beim Erhitzen viel Kohlensäure, so dass es nicht rathsam ist, mehr als 20 bis 25 Grm. chinasaures Salz auf einmal in Behandlung zu nehmen. Die Mischung bläht sich anfangs stark auf, man sorgt für gute Abkühlung, destillirt, so lange noch Oeltropfen übergehen und erhält in der Vorlage ein beim Erkalten erstarrendes Oel (Chlorchinone) nebst einer Flüssigkeit, welche Ameisensäure und gechlortes Aceton enthält. Man wäscht die feste Masse auf einem Filter mehrmals mit kaltem Wasser, presst zwischen Papier und trocknet. Hierauf zerreibt man die Krystalle und behandelt sie so lange mit kleinen Mengen 85-procentigen Alkohols, als Wasser etwas aus der Lösung fällt. Die Lösung enthält alsdann Chlorchinon und Trichlorchinon, im Rückstand ist Bichlorchinon und Quadrichlorchinon (Chloranil).

Auf Zusatz der drei bis vierfachen Menge Wasser zu der alkoholischen Lösung scheidet sich ein gelbes krystallinisches Gemenge von Nadeln (Chlorchinon) und Blättchen (Trichlorchinon) aus, aber es gelang nicht, das Chlorchinon daraus rein zu erhalten. Löst man das Gemenge beider Körper in mässig verdünntem, etwa 60° C. warmem Weingeist auf, so scheiden sich beim Erkalten zuerst grosse gelbe Blätter von Trichlorchinon und hierauf zarte gelbe Prismen von Chlorchinon aus. Filtrirt man in dem Augenblick, wo sich die letzteren zu bilden anfangen, die Lösung rasch ab, versetzt das Filtrat mit seinem vierfachen Volumen Wasser und behandelt den Niederschlag noch mehrmals auf dieselbe Weise, so gelingt es doch nicht, das Chlorchinon rein zu erhalten, immer enthält es noch Trichlorchinon. Auch durch Auflösen des Niederschlags in kochendem Wasser, in welchem Chlorchinon leicht, Trichlorchinon schwer löslich ist, und durch Erkalten der Lösung lassen sich beide Körper nicht trennen, da das Trichlorchinon bei Gegenwart von Chlorchinon in Wasser auch leicht löslich ist. Das auf die eine oder die andere

Art gereinigte Chlorchinon gab bei der Analyse Zahlen, welche etwa der Formel $C_{12}H_2Cl_2O_4$ (Bichlorchinon) oder einer Verbindung von 1 Aeq. Chlorchinon und 1 Aeq. Trichlorchinon entsprechen. Dagegen spricht jedoch das Aussehen des Körpers, in welchem sich deutlich die Blättchen des Trichlorchinons und die Nadeln des Chlorchinons erkennen lassen.

Das Chlorchinon bildet sehr zarte gelbe, oft ziemlich lange Nadeln, welche schon bei 100° C. zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit schmelzen und die Haut ähnlich wie Goldsalze purpurn färben. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen scharfen brennenden Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Die Lösung in schwachem Weingeist, in Wasser, concentrirter oder verdünnter Essigsäure wird bei längerem Kochen zersetzt und färbt sich dabei roth, indem sich braunes Chlorhydrochinon, $C_{24}H_8Cl_2O_8$, bildet, was durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verhindert werden kann. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorchinon mit röthlich gelber Farbe, die Lösung erstarrt bald zu einem zarten weissen Krystallbrei. In einer sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure löst es sich schon in der Kälte sehr leicht, und wird durch dieselbe in farbloses Chlorhydrochinon ($C_{12}H_5ClO_4$) verwandelt (Städeler).

Bichlorchinon.

Dichlorchinon: $C_{12}H_2Cl_2O_4$. Der in kaltem Alkohol ungelöste Theil der Chlorchinone besteht aus Bichlorchinon und Chloranil nebst etwas Trichlorchinon. Durch Auswaschen mit heissem Weingeist, der wenigstens mit seinem gleichen Volumen Wasser vermischt ist, entfernt man das Trichlorchinon und den grössten Theil des Chloranils, und löst nun den Rückstand in siedendem Alkohol, worauf beim Erkalten das Bichlorchinon auskrystallisirt. Es scheidet sich dabei in kleinen lebhaft citrongelben Krystallen aus, während das Chloranil sehr leichte zarte gelbe Blättchen bildet, die man leicht durch Abschlämmen entfernen kann. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt, bildet es dunkelgelbe glasglänzende grössere Krystalle, stark geschobene Prismen mit zwei schiefen Endflächen, welche gegen die stumpfen Seitenkanten des Prismas aufgesetzt sind und sich in einer schiefen Kante schneiden, durch welche die beiden spitzen Prismakanten verbunden werden.

Das Bichlorchinon hat einen schwachen aromatischen Geruch und ist beinahe ohne Geschmack. Es verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam und schmilzt bei etwa 150° C., wobei es sich dunkler färbt, beim Erkalten aber wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. In Wasser ist es unlöslich und verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen, während ein sehr kleiner Theil zersetzt wird und eine violette Lösung bildet. Es löst sich fast gar nicht in kaltem Alkohol sowie in siedendem etwa 40procentigem Weingeist auf, aber leicht in kochendem Alkohol, ebenso in Aether, mit gelber Farbe. Auch in siedender concentrirter Essigsäure löst es sich leicht auf, und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in säulenförmig aneinandergefügten Krystallen. Die Lösungen des Bichlorchinons färben die Haut nicht. In kalter Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht löst es sich sehr wenig, leichter mit intensiv gelber Farbe und ohne Zersetzung in warmer. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls ohne Zersetzung und mit

gelber Farbe, und lässt es bei allmäliger Wasseraufnahme wieder krystallinisch fallen.

Verdünnte Kalilauge löst es mit rothbrauner Farbe, und nach einigen Stunden scheiden sich feine rothe Prismen eines Kalisalzes aus, dessen weinrothe Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure lebhaft rothe Prismen einer nicht näher untersuchten Säure ausscheidet. In verdünntem Ammoniak löst sich das Bichlorchinon schwierig mit gelber Farbe, welche bald roth und später schwarzbraun wird. Beim Abdampfen scheidet sich Salmiak und eine braune huminartige Substanz aus, in deren Lösung durch Chlorwasserstoffsäure ein reichlicher brauner Niederschlag entsteht. Durch Kochen mit schwefliger Säure entstehen aus dem Bichlorchinon ebenfalls zwei Hydrochinone, $C_{24}H_6Cl_4O_8$ und $C_{12}H_4Cl_2O_4$.

Trichlorchinon.

Formel: $C_{12}HCl_3O_4$. Es entsteht ausser auf die beim Chlorchinon angegebene Weise auch bei der Einwirkung des Chlors auf Chinon und wurde hierbei (1839) von Woskresensky entdeckt.

Lässt man trockenes Chlorgas auf Chinon wirken, so erhitzt sich dasselbe sehr stark und man muss gut abkühlen. Um die Einwirkung des Chlors zu vollenden, bringt man das in einer Röhre befindliche Chinon zuletzt in kochendes Wasser und leitet fortwährend Chlor darüber, wobei das Trichlorchinon durch den Chlorstrom in die Vorlage fortgerissen wird, in der es sich in gelben goldglänzenden Blättchen absetzt. Durch Auflösen in heissem Alkohol und Krystallisiren, indem man ein wenig kaltes Wasser hinzubringt, reinigt man es von Chlor und anderen Beimengungen. Es ist alsdann bei gewöhnlicher Temperatur fest, zerreiblich, sanft anzufühlen, und besitzt einen durchdringenden aromatischen Geruch. Organische Substanzen färbt es unter Zersetzung dunkelroth (Woskresensky).

Wenn man das, nach Städeler, bei der Reinigung des Chlorchinons erhaltene Trichlorchinon mit mässig starkem Weingeist auswäscht, und ein- bis zweimal aus warmem Weingeist umkrystallisirt, so erhält man es ganz rein. Es schmilzt bei etwas über 100° C. (Woskresensky), bei 160° C. (Städeler) ohne Zersetzung. Ueber 130° C. erhitzt sublimirt es rasch in zarten gelben irisirenden, dem Chloranil ähnlichen Blättchen (Städeler). Es ist in kaltem Wasser unlöslich (Städeler), (wenig löslich Woskresensky) und wenig in siedendem. Aether und kochender Alkohol lösen es leicht, kalter in geringer Menge (leichter wenn Chlorchinon zugegen ist) (Städeler), und wenn der Alkohol mit seinem Volumen Wasser verdünnt ist, so scheidet es sich beim Erkalten der heissen Lösung fast vollständig ab. In concentrirter und verdünnter Essigsäure löst es sich wie in starkem und verdünntem Weingeist. Es reagirt in alkoholischer Lösung neutral. Nach Städeler ist es geruchlos und anfangs geschmacklos und schmeckt erst später im Schlunde kratzend. Das reine Trichlorchinon färbt, nach Städeler, die Haut und andere organische Stoffe nicht, im unreinen Zustande bringt es jedoch einen unabwaschbaren purpurrothen Fleck auf der ersteren hervor.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief gelber Farbe und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Heisse concentrirte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung und scheidet es beim Erkalten wieder unverändert ab. Concentrirte Kalilauge färbt das Tri-

chlorchinon grün, löst es dann mit rothbrauner Farbe und scheidet nach einigen Stunden das Kalisalz einer eigenthümlichen, in langen rothen Nadeln krystallisirenden Säure ab, das in Wasser gelöst, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Säure in rothen Krystallen fallen lässt. Verdünntes Ammoniak verändert das Trichlorchinon anfangs nicht, löst es aber nach und nach mit rother Farbe. Von concentrirtem Ammoniak wird es anfangs grün gefärbt, später mit braunrother Farbe gelöst, aus dieser Lösung scheiden sich mit der Zeit kleine harte dunkelbraune Krystalle aus, welche dem Chloranilammon (s. S. 1051) analog zu sein scheinen. Mit schwefliger Säure bildet es beim Erhitzen Trichlorhydrochinon. Die Lösungen des Trichlorchinons bringen in den Lösungen der Metallsalze keinen Niederschlag hervor.

Quadrichlorchinon.

Tetrachlorchinon, Perchlorchinon, Chloranil: $C_{12}Cl_4O_4$. Das Quadrichlorchinon, gewöhnlich Chloranil genannt, wurde (1841) zuerst von Erdmann bei der Behandlung von (weingeistigem) Chlorisatin und Bichlorisatin mit Chlor erhalten und genauer untersucht. Es ist ein sehr häufiges Zersetzungsproduct der organischen Körper durch Chlor. So erhält man es z. B. aus Chinasäure, Chinon, Carbolsäure, Anilin, Isatin, Anthranilsäure, Chlorisatin, Pikrinsäure, Salicylsäure, Nitrosalicylsäure, salicyliger Säure, Salicin, Arbutin sowie Tyrosin, jedoch nicht aus Benzoësäure und den mit derselben verwandten Verbindungen, Zimmtsäure, Cumarin und Phloridzin. Auch Indigo liefert bei der directen Behandlung mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure kein Chloranil.

Man stellt, nach Hofmann, das Chloranil am besten aus Salicin dar. Salicin und chlorsaures Kali werden in heissem Wasser gelöst und Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen zugefügt. Die Mischung färbt sich orangegelb, nach einigen Augenblicken findet eine heftige Einwirkung statt, wobei sich viel Kohlensäure entwickelt, und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit Chloranilkrystallen. Wollte man das Salicin erst mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit chlorsaurem Kali versetzen, so würde die Säure das Salicin in Saliretin verwandeln, welches kein Chloranil mehr liefert. Um das Chloranil aus Carbolsäure darzustellen übergiesst man dieselbe in einer Porcellanschale mit starker Chlorwasserstoffsäure und setzt allmälig kleine Mengen von chlorsaurem Kali zu, wobei starke Einwirkung stattfindet, die sich bisweilen bis zur Explosion steigern kann. Die Carbolsäure färbt sich dabei rothbraun und verdickt sich. Zuletzt erhitzt man um die Einwirkung zu vollenden. Am schnellsten gelingt die Operation, wenn man eine siedend gesättigte wässerige Lösung der Carbolsäure anwendet. Man behandelt den Rückstand mit Wasser, um das Chlorkalium aufzulösen, und krystallisirt das Chloranil aus kochendem Alkohol um (Hofmann). Die Darstellung des Chloranils aus Chinasäure ist oben (S. 1043) beim Chlorchinon angegeben worden.

Um das Chloranil ganz rein zu erhalten, muss man es sublimiren.

Das Chloranil bildet blassgelbe oder goldgelbe metallglänzende Schüppchen, welche sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol sowie in Aether lösen. Es fängt bei 150° C. an zu verdampfen und sublimirt schnell in gelben Dämpfen bei 210° bis 220° C., ohne beim langsamen Erhitzen Kohle zu hinterlassen. Beim

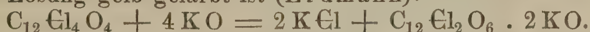
raschen Erhitzen grösserer Mengen schmilzt ein Theil zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, geräth ins Kochen und zersetzt sich theilweise unter Abscheidung von Kohle. Die weingeistige Lösung des Chloranils reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Verwandlungen des Chloranils: 1) durch Säuren. Salpetersäure, selbst kochende, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, kochendes Königswasser verändern das Chloranil nicht. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit röthlich gelber Farbe, und beim Stehen an der Luft scheidet sich der grösste Theil wieder unverändert aus; unter gewissen Umständen wird es jedoch zersetzt, wobei eigenthümliche gepaarte Säuren entstehen (Hesse). Auch in einer erwärmten Mischung von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich und scheidet sich beim Erkalten wieder unverändert aus.

Wässerige schweflige Säure verwandelt das Chloranil beim Kochen in Chlorhydranil (Quadrichlorhydrochinon (s. S. 1065): $C_{12}Cl_4O_4 + 2SO_2 + 2HO = C_{12}H_2Cl_4O_4 + 2SO_3$ (Städeler).

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine erwärmte Mischung von Chloranil und Eisessig bildet sich Biquadrichloracetylhydrochinon, $C_{24}H_3(C_4H_3O_2)Cl_8O_8$ (Hesse) (s. S. 1054). Leitet man in eine erwärmte Mischung von Chloranil und starkem Weingeist schweflige Säure, so wird dasselbe, nach Hesse, in Biquadrichloräthylhydrochinon, $C_{24}H_3(C_4H_5)Cl_8O_8$ verwandelt (s. S. 1053). Beim Erhitzen mit saurem schwefligsauren Ammoniak bilden sich Salze einer von Hesse Bisulfobichlorsalicylsäure (s. S. 1057) genannten Verbindung. Mit saurem schwefligsauren Kali erhält man dagegen thiochronsaures Kali (s. S. 1055).

2) Durch Kali. Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil anfangs schwarz, mit einem Strich ins Grüne und löst es beim Erwärmen mit dunkler Purpurfarbe, worauf beim Erkalten purpurfarbige glänzende Nadeln von chloranilsaurem Kali (s. S. 1049) sich ausscheiden, während die Lösung gelb gefärbt ist (Erdmann):



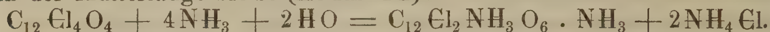
$$C_{12}Cl_4O_4 + 4KO = 2KCl + C_{12}Cl_2O_6 \,.\, 2KO.$$

Erwärmt man dagegen das Chloranil mit sehr concentrirter Kalilauge, so scheint ein Theil anders zersetzt zu werden, indem sich beim Erkalten nur eine geringe Menge von chloranilsaurem Kali ausscheidet und die Lösung dunkel gefärbt bleibt.

3) Durch Bromkalium oder Jodkalium. Beide wirken in wässeriger Lösung beim Kochen nicht auf Chloranil (Erdmann).

4) Durch Einfach-Schwefelkalium wird das Chloranil beim Erwärmen leicht zu einer gelben, bei Luftzutritt sich schnell röthenden Flüssigkeit gelöst, die sich später bräunt, schwarz wird und ein schwarzes körniges Pulver fallen lässt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich und verbrennt an der Luft unter Entwickelung von schwefliger Säure und Hinterlassung eines weissen Rückstandes. Aehnlich wie das Schwefelkalium wirkt Fünffach-Schwefelkalium und gewöhnliche Schwefelleber. Versetzt man die gelbe Lösung des Chloranils in Schwefelkalium sogleich mit Chlorwasserstoffsäure unter Abschluss der Luft, so erhält man einen gelblich weissen, nach dem Trocknen schwefelgelben Niederschlag, der in Alkohol und Aether, sowie auch in Kalilauge, in dieser mit rothbrauner Farbe, löslich ist. Die Chlor- und Schwefelbestimmung des mit Schwefelkohlenstoff behandelten Körpers führte zu keiner bestimmten Formel (Erdmann).

5) Durch Ammoniak. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak löst sich das Chloranil langsam ohne Gasentwickelung mit blutrother Farbe, und beim Erkalten oder vorsichtigen Abdampfen scheiden sich kastanienbraune nadelförmige Krystalle von Chloranilammon (chloranilaminsaures Ammoniak, Laurent) (s. S. 1051) aus, während Salmiak in der Mutterlauge bleibt (Erdmann):



$$C_{12}Cl_4O_4 + 4NH_3 + 2HO = C_{12}Cl_2NH_3O_6 \,.\, NH_3 + 2NH_4Cl.$$

Beim Erhitzen von Chloranil mit weingeistigem Ammoniak bildet sich Chloranilammon und ein anderer nicht näher untersuchter Körper, welche sich lösen, während Chloranilamid (s. S. 1052) ungelöst bleibt (Laurent).

6) Durch Chlorkalk wird das Chloranil nicht verändert (Stenhouse) ebensowenig beim Sublimiren mit Quecksilbercyanid (Erdmann).

7) Durch Anilin. Trägt man feingeriebenes Chloranil in wasserfreies Anilin ein, so bildet sich Bichlorchinoylpentaphenylamid (Hesse).

Abkömmlinge des Quadrichlorchinons (Chloranils).

Wir beschreiben hier im Zusammenhang die aus dem Chloranil durch Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Anilin und schwefliger Säure (bei Gegenwart von Alkalien, Essigsäure oder Alkohol) entstehenden Producte, nämlich:

die Chloranilsäure;
die Chloranilaminsäure;
das Chloranilamid;
das Bichlorchinoylpentaphenylamid;
das Biquadrichloräthylhydrochinon;
das Biquadrichloracethylhydrochinon;
die Thiochronsäure;
die Eutiochronsäure;
die Bisulfobichlorsalicylsäure.

Chloranilsäure.

Dichlorchinonsäure. Formel: $2HO.C_{12}Cl_2O_6 + 2HO$ oder $C_{12}Cl_2\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2HO$, (1841) von Erdmann entdeckt.

Dieselbe entsteht durch Erwärmen von Chloranil mit verdünnter Kalilauge, wobei sich beim Erkalten das chloranilsaure Kali krystallinisch und beinahe vollständig ausscheidet. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Wasser. Versetzt man die Lösung des Salzes in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so färbt sie sich sogleich röthlichgelb, und nach einigen Augenblicken scheiden sich röthlichweisse glimmerartig glänzende Schüppchen von Chloranilsäure aus, die nach dem Abfiltriren mennigroth erscheinen. Wenn man zu der Lösung des chloranilsauren Kalis einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure setzt und erwärmt, so scheidet sich die Chloranilsäure je nach der Schnelligkeit des Erkaltens entweder in mennigrothen krystallinischen Körnern oder in schmalen gelbrothen Blättchen von starkem halbmetallischen Glanze aus.

In Wasser löst sich die Säure mit schön violettrother Farbe, die auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure namentlich in der Wärme verschwindet, indem die Chloranilsäure sich ausscheidet. Von Salpetersäure wird die Lösung der Säure unter Entwickelung eines farblosen Gases entfärbt und die Chloranilsäure zerstört. In rauchender Schwefelsäure löst sie sich mit röthlicher Farbe und wird durch Zusatz von Wasser wieder daraus abgeschieden. Von schwefliger Säure wird sie nicht verändert (Hesse). Bei 115° C. verliert die Säure 2 Aeq. Wasser, bei stärkerem Erhitzen sublimirt nur ein kleiner Theil unzersetzt, während der grössere Theil unter Bräunung zersetzt wird.

Versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit Zink und Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich nach und nach eine graugelbe pulverförmige Zinkverbindung aus. Zersetzt man diese mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so erhält man eine purpurfarbige Lösung, welche auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure prachtvolle ziegelrothe Krystalle fallen lässt, welche über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung der bei 115° C. getrockneten Chloranilsäure zeigen (Hesse).

Beim Erhitzen von Chloranil und mit absolutem Aether befeuchtetem essigsauren Silberoxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf nahezu 100° C. bildet sich Chlorsilber, und der ätherische gelbe Auszug hinterlässt gelbbraune Krystalle, die sich in Wasser theilweise mit purpurvioletter Farbe lösen, welche Hesse für die wasserfreie Chloranilsäure hält.

Chloranilsaure Salze. Die Chloranilsäure ist zweibasisch und bildet mit den Alkalien lösliche, mit den anderen Metalloxyden unlösliche Salze: $2\,RO\,.\,C_{12}\,Cl_2\,O_6$. Die wässerige Lösung der Alkalisalze giebt mit Chlorbarium einen rehbraunen schuppigen krystallinischen, mit essigsaurem Bleioxyd einen braunen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünlichbraunen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelbbraunen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag. Mit salpetersaurem Eisenoxyd giebt sie eine schwärzliche Trübung, während sie in den Lösungen von Eisenoxydul-, Nickeloxydul-, Kobaltoxydulsalzen, so wie von Quecksilberchlorid keine Veränderung hervorbringt.

Chloranilsaures Ammoniumoxyd erhält man beim Auflösen der Säure in warmem Ammoniak und Erkalten in Krystallen, die in ihrem Aussehen und Verhalten dem Kalisalz ähnlich sind.

Chloranilsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{12}\,Cl_2\,O_6 + 6\,HO$. Ein krystallinisches rehfarbenes Pulver, welches man durch Fällen der Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium erhält. Von den 6 Aeq. Krystallwasser gehen zwei beim Erwärmen bis 100° C., die vier anderen zwischen 100° und 170° C. weg. Mit Schwefelsäure befeuchtet, sublimiren bei gelinder Hitze ziegelrothe Krystalle.

Chloranilsaures Kali: $2\,KO\,.\,C_{12}\,Cl_2\,O_6 + 2\,HO$. Die Darstellung des Salzes ist bei der Chloranilsäure angegeben; es ist in reinem Wasser leichter löslich als in kalihaltigem, löst sich auch in Alkohol, in beiden mit purpurrother ins Violette spielender Farbe. Bei 100° C. verliert es kein Wasser. Bei stärkerem Erhitzen auf einem Platinblech verbrennt es mit einer kleinen Detonation unter Ausstossung purpurfarbiger Dämpfe.

Chloranilsaures Natron: $2\,NaO\,.\,C_{12}\,Cl_2\,O_6 + 8\,HO$. Man

erhält es durch Uebergiessen von mit Alkohol befeuchtetem Chloranil mit schwacher Natronlauge, und reinigt die beim Erkalten oder beim längeren Stehen sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser. Es sind schön dunkelcarmoisinrothe Nadeln, welche über Schwefelsäure sich dunkler färben, wobei sie 4 Aeq. Wasser verlieren. Hierauf bis 100° C. erwärmt, werden sie wieder heller, verlieren ihren Glanz und geben bei 110° C. noch 4 Aeq. Wasser ab, worauf sie bis 160° C. ohne weiteren Verlust erhitzt werden können. Bei stärkerem Erhitzen verpuffen sie unter Abscheidung von viel Kohle. Befeuchtet man das Salz mit Schwefelsäure, so sublimiren bei gelindem Erhitzen ziegelrothe Krystalle. In Wasser und Alkohol löst sich das Salz mit Purpurfarbe (Hesse).

Chloranilsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_{12}Cl_2O_6$. Rothbrauner pulverförmiger Niederschlag, der auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von chloranilsaurem Kali entsteht und sich in Wasser nur wenig mit röthlicher Farbe löst.

Chloranilaminsäure.

Chloranilamsäure, Chloranilam, Dichlorchinonaminsäure, $C_{12}Cl_2NH_3O_6 = HO\,.\,C_{12}Cl_2\,(NH_2)\,O_5$, oder $\left.\begin{matrix} NH_2\,.\,C_{12}Cl_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Diese von Erdmann (1841) entdeckte Säure enthält man in Verbindung mit Ammoniak beim Auflösen von Chloranil in wässerigem Ammoniak. Zersetzt man die hierbei sich ausscheidenden braunen Nadeln in concentrirter wässeriger Lösung mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure (Essigsäure ist ohne Wirkung), so scheiden sich beim Erkalten tiefschwarze diamantglänzende oft mehrere Zoll lange Nadeln der Chloranilaminsäure ab. Zugleich fällt eine kleine Menge eines braunen Pulvers nieder, namentlich wenn die Lösung durch den Zusatz der Chlorwasserstoffsäure sich stark erwärmt hatte und dabei der Luft ausgesetzt war. Man reinigt die Krystalle dann durch Auspressen und Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge kochenden Wassers. Auch aus der Lösung des Chloranils in Ammoniak kann man direct, ohne erst das chloranilaminsaure Ammoniak zu krystallisiren, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Chloranilaminsäure darstellen, doch ist es hierbei nöthig, das Gefäss in kaltem Wasser abzukühlen. Aus der sauren Mutterlauge lässt sich die gelöste Chloranilaminsäure durch Abdampfen nicht gewinnen, da sie hierbei zersetzt wird, wohl aber durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben. Zerrieben erscheint die Säure als ein dunkelviolettes Pulver, das bis 100° C. erhitzt, unter Verlust von Krystallwasser heller wird. In Wasser und Alkohol löst sie sich mit violettrother Farbe auf, namentlich in der Wärme, sowie in Aether. Beim Erhitzen in einem Röhrchen sublimirt ein kleiner Theil scheinbar unverändert, beim stärkeren Erhitzen entwickeln sich gelbe und braune sauer reagirende Dämpfe, während Kohle zurückbleibt. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wirken in der Kälte und bei gelindem Erwärmen nicht auf die Chloranilaminsäure, aber beim Sieden, wenn die Luft keinen Zutritt hat, färbt sich die violette Lösung, namentlich bei Anwendung stärkerer Säure gelbroth und es scheiden sich gelbe Schüppchen von Chloranilsäure aus, während sich das Ammoniaksalz der angewandten Säure in der Lösung befindet. Starke Essigsäure bewirkt selbst bei halbstündigem

Kochen keine Veränderung der Chloranilaminsäure. Kocht man dieselbe jedoch in einer Schale mit einer starken Säure, so entfärbt und trübt sich die Lösung, bedeckt sich beim Erkalten mit einer schillernden Haut und setzt, neben wenig Chloranilsäure ein braunes Pulver ab. Durch Kali wird die Lösung der Chloranilaminsäure schon bei 0° C. unter Abscheidung von chloranilsaurem Kali und Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Mit den Salzen der meisten schweren Metalloxyde giebt die Chloranilaminsäure Niederschläge.

Chloranilaminsaure Salze. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich; ihre wässerige Lösung sowie die der freien Säure giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit, mit essigsaurem Kupferoxyd sogleich einen grünlichbraunen Niederschlag. Mit salpetersaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Nickeloxydul entstehen schwärzliche Trübungen. Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, salpetersaures Quecksilberoxydul einen dunkelbraunen, essigsaures Bleioxyd einen rothbraunen Niederschlag. Mit Chlorbarium entsteht ein hellbrauner nicht krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit Purpurfarbe löst, beim Erkalten in braunen Flocken wieder ausscheidet, wobei die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt.

Chloranilaminsaures Ammoniumoxyd, Chloranilammon, Erdmann: $NH_4O . C_{12}Cl_2NH_2O_5 + 9HO$.

Löst man Chloranil in erwärmtem wässerigen Ammoniak, so scheiden sich aus der tiefblutrothen Lösung theils beim Erkalten, theils beim vorsichtigen Abdampfen kleine ziemlich stark glänzende flache kastanienbraune Nadeln aus, die man durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Salmiak enthaltenden Mutterlauge befreit: $C_{12}Cl_4O_4 + 4NH_3 + 2HO = NH_4O . C_{12}Cl_2(NH_2)O_5 + 2NH_4Cl$. Auch beim Zusammenbringen von Chloranilaminsäure mit Ammoniak erhielt Laurent dieses Salz. Dasselbe verliert bei 120° C. die 9 Aeq. Krystallwasser. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt es anfangs eine geringe Menge eines violetten Sublimats, später einen weissen Beschlag, während der grösste Theil sich bräunt und verkohlt. Auf Platinblech erhitzt, stösst es einen purpurfarbigen Rauch aus und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Kali wird seine wässerige Lösung langsam in sich ausscheidendes chloranilsaures Kali und in Ammoniak zersetzt. In kaltem Wasser, reichlicher in heissem, löst es sich mit purpurrother Farbe. Das Verhalten gegen Säuren ist schon oben bei der Chloranilaminsäure angegeben.

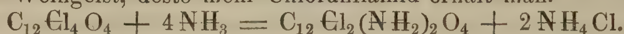
Chloranilaminsaures Silberoxyd: $AgO . C_{12}Cl_2NH_2O_5$. Dieses Salz erhält man durch salpetersaures Silberoxyd in den Lösungen der Chloranilaminsäure oder ihres Ammoniaksalzes als einen höchst voluminösen rothbraunen Niederschlag, der sich in heissem Wasser, Ammoniak und Essigsäure löst, durch Salpetersäure beim Kochen unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Die Lösungen, aus welchen sich das chloranilaminsaure Silberoxyd abgesetzt hat, sind selbst bei einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd noch tief violett gefärbt und scheiden beim Abdampfen rothbraune zuweilen krystallinische Flocken ab. Das warmgefällte Silbersalz gab Erdmann 43,58 Proc. Silber und 17,9 Proc. Chlor, die beim Erkalten der davon abfiltrirten Lösung erhaltenen krystallinischen Flocken 34,17 Proc. Silber und 21,1 Proc. Chlor (jedesmal bei 130° C. getrocknet).

Nach Laurent's Analyse, welcher kalt gefällt zu haben scheint,

und womit auch Erdmann's zweite Analyse stimmt, hat das Salz obige Zusammensetzung.

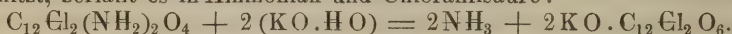
Chloranilamid.

Formel: $C_{12}Cl_2N_2H_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}Cl_2O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Dieses von Laurent (1845) entdeckte Zersetzungsproduct des Chloranils entsteht beim gelinden Erwärmen desselben mit weingeistigem Ammoniak; Chloranilaminsaures Ammoniumoxyd löst sich mit rothbrauner Farbe, während Chloranilamid als dunkelcarmoisinrothes Pulver zurückbleibt. Je stärker der Weingeist, desto mehr Chloranilamid erhält man.



$$C_{12}Cl_4O_4 + 4NH_3 = C_{12}Cl_2(NH_2)_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Zur Reinigung wird das Chloranilamid mit Weingeist gewaschen, in warmem Weingeist, dem man etwas Kali zusetzt, gelöst, filtrirt und durch Neutralisiren der Lösung mit einer Säure gefällt. Es scheidet sich als dunkelcarmoisinrothes fast metallglänzendes aus feinen Nadeln bestehendes Pulver ab, das in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether sehr wenig löslich ist. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich theilweise, es entsteht ein kohliger Rückstand, der mit büschelförmig vereinigten Krystallnadeln bedeckt ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird es selbst bei Siedhitze nicht angegriffen, mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine rothe Lösung, die durch Zusatz von wenig Wasser blau, durch mehr Wasser wiederum roth wird. Ein reichlicher Wasserzusatz scheidet das Chloranilamid wieder unverändert ab. Ammoniak wirkt nicht darauf ein. Weingeistige verdünnte Kalilösung löst es unverändert mit violettrother Farbe, mit concentrirter Kalilauge erhitzt, zerfällt es in Ammoniak und Chloranilsäure:



$$C_{12}Cl_2(NH_2)_2O_4 + 2(KO.HO) = 2NH_3 + 2KO.C_{12}Cl_2O_6.$$

Bichlorchinoylpentaphenylamid.

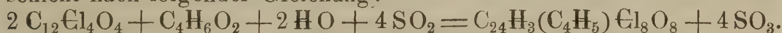
Formel: $C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8 = \left.\begin{matrix} (C_{12}H_5)_5 \\ (C_{12}\overset{\prime\prime}{Cl_2}O_4)_2H \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_5$. Diese von Hesse entdeckte Verbindung entsteht beim Eintragen von feingeriebenem reinen Chloranil in wasserfreies Anilin. Das Chloranil löst sich unter schwacher Erwärmung und Dunkelfärbung auf, worauf sich bald braune Krystalle des Körpers ausscheiden, die man sammelt und anfangs mit Alkohol, dann mit Aether, worin sie unlöslich sind, auswäscht. Auch beim Zusammenbringen von Chloranil mit alkoholischer Anilinlösung bildet sich dieser Körper, aber in geringerer Menge. Die hierbei sich abscheidende Krystallmasse kocht man mit viel Benzol aus, wobei ein grosser Theil ungelöst bleibt, der eine Verbindung dieses Körpers mit Salzsäure zu sein scheint, worauf sich beim Erkalten das Bichlorchinoylpentaphenylamid abscheidet, während ein kleiner Theil desselben, sowie wenigstens noch ein anderer Körper gelöst bleiben. Die abgeschiedenen Krystalle reinigt man wie oben angegeben durch Waschen mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Sie sind braunschwarz und in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, kohlensaurem und kaustischem Natron unlöslich. Kochender Alkohol löst nur Spuren auf. Chlorwasserstoffsäure bildet mit denselben bei längerem Kochen eine purpurne Lösung, deren Farbe aber nur von einer geringen Menge organischer Substanz her-

rührt. In kochender Essigsäure löst sich die Verbindung mit braungelber Farbe und beim Erkalten scheiden sich braungelbe Flocken aus. In alkoholischer Kalilösung ist es leicht löslich; Essigsäure scheidet daraus gelbbraune Flocken aus. In der Lösung befindet sich kein Anilin. In kochendem Benzol löst es sich etwas und scheidet sich beim Erkalten in braunschwarzen Krystallen aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit indigblauer Farbe gelöst, die durch die Feuchtigkeit der Luft anfangs in violett verändert, worauf später die Verbindung theils amorph, theils krystallinisch ausgeschieden wird. Es schmilzt beim Erhitzen und sublimirt fast vollständig in braunen Krystallen.

Biquadrichloräthylhydrochinon.

Formel: $C_{28} H_8 Cl_8 O_8 = C_{24} H_3 (C_4 H_5) Cl_8 O_8$ (Hesse).

Leitet man durch eine erwärmte Mischung von 1 Thl. Chloranil mit etwa 20 Thln. 78procentigem Weingeist anhaltend schweflige Säure, so löst sich das Chloranil allmälig zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, ohne dass sich beim Erkalten dasselbe ausscheidet. Schneller gelangt man jedoch durch Anwendung von 82procentigem Alkohol zum Ziele. Fällt man die heisse alkoholische Lösung durch viel kochendes Wasser, so erhält man einen bräunlichen Niederschlag, den man durch mehrmaliges Krystallisiren aus Benzol oder durch vorsichtige Sublimation reinigen kann. Die Bildung des Biquadrichloräthylhydrochinons geschieht nach folgender Gleichung:



$$2\, C_{12} Cl_4 O_4 + C_4 H_6 O_2 + 2\, HO + 4\, SO_2 = C_{24} H_3 (C_4 H_5) Cl_8 O_8 + 4\, SO_3.$$

Aus Benzol scheidet sich dieser Körper meist in farblosen oft zolllangen rhombischen Blättern mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $m \breve{P} \infty$ aus. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol und kochendem Benzol, kaum in Wasser und schwefligsaurem Kali oder Ammoniak. Auch in siedender Essigsäure löst er sich und scheidet sich aus derselben in kleinen Blättern aus. Er schmilzt bei 235° C., sublimirt aber schon bei etwa 210° C. fast unverändert.

Die alkoholische Lösung, welche anfangs neutral reagirt, wird nach einiger Zeit sauer, färbt sich braun und scheidet zuletzt schwarze, im durchfallenden Licht braune metallglänzende Prismen ab, die beim Erhitzen violette Dämpfe geben. Hesse hält diesen Körper für einen Aether der Bichlorchinoylsäure.

Auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natron scheiden sich in der alkoholischen Lösung anfangs grüne Krystalle, später Chloranil aus; auch durch Chlor und Brom wird dasselbe ausgeschieden. Bleizucker giebt in der alkoholischen Lösung erst auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Mit Aetzkalk zusammengerieben färbt sich die geringste Menge des Körpers, jedoch erst auf Zusatz von etwas Wasser, schön grün.

In wasserfreier Schwefelsäure löst sich der Körper beim Erwärmen mit röthlicher Farbe und scheidet sich beim Erkalten fast unverändert wieder ab. Ammoniak löst ihn schwierig unter Braunfärbung. Die anfangs nur wenig gefärbte Lösung in alkoholischer Kalilauge wird bald tief braun und scheidet einen braunen amorphen Körper und ein krystallinisches Kalisalz ab, welches dem bichlorchinoylsauren Kali sehr gleicht.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in die alkoholische

Lösung des Biquadrichloräthylhydrochinons gelang es nicht, ein weiteres Aequivalent Wasserstoff durch Aethyl zu ersetzen.

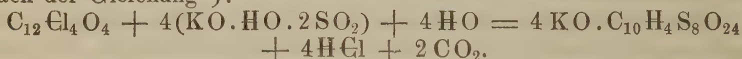
Biquadrichloracetylhydrochinon.

Formel: $C_{24}H_3(C_4H_3O_2)Cl_8O_8$ (Hesse). Diese dem vorhergehenden Körper entsprechende Acetylverbindung erhielt Hesse durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine Mischung von Chloranil und gewöhnlichem Eisessig. Das Chloranil löst sich auf, ohne dass jedoch völlige Entfärbung eintritt. Durch Abdampfen der Lösung und Sublimation des Rückstandes wird der Körper rein erhalten. Es sind farblose, bei 230° C. schmelzende und sich dabei dunkel färbende Blättchen, die jedoch schon in niederer Temperatur farblos sublimiren. In Aether, Alkohol, kochendem Benzol und concentrirter Essigsäure sind sie leicht löslich, fast nicht in kochendem Wasser, schwefligsaurem Kali oder Ammoniak. In alkoholischer Kalilauge lösen sie sich leicht unter baldiger Braunfärbung. Die alkoholische neutral reagirende Lösung des Biquadrichloracetylhydrochinons giebt mit Bleizuckerlösung einen blassgelben Niederschlag, mit Eisenchlorid beim Kochen eine amorphe gelbbraune Fällung, und beim Erkalten scheiden sich dünne Blättchen aus. Mit Kalkhydrat färbt sich die Verbindung schön grün.

Löst man Chloranil in wasserfreier Essigsäure und leitet trockene schweflige Säure hindurch, so findet keine Einwirkung statt.

Thiochronsäure.

Formel: $4HO.C_{10}H_4S_8O_{24}$? Mit diesem Namen bezeichnet Hesse eine durch die Einwirkung von saurem schwefligsauren Kali und wahrscheinlich auch von saurem schwefligsauren Natron auf Chloranil in der Wärme erhaltene Säure wegen der schwefelgelben Farbe der Salze, namentlich des Kalisalzes. Die Bildung dieses Salzes erklärt Hesse nach der Gleichung[1]):



$$C_{12}Cl_4O_4 + 4(KO.HO.2SO_2) + 4HO = 4KO.C_{10}H_4S_8O_{24} + 4HCl + 2CO_2.$$

Es gelang ihm nicht die freie Säure zu erhalten, doch stellte er mehrere Salze derselben dar. Zerlegt man in Wasser vertheiltes thiochronsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine farblose Lösung, die schon viel Schwefelsäure enthält und sich beim Eindampfen gelb, später schwarz färbt und dann nicht mehr die Reactionen der Thiochronsäure zeigt.

Thiochronsaure Salze. Sie enthalten, den Analysen Hesse's zufolge, auf 10 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Schwefel und theils 4 theils 5 Aeq. Metall.

Thiochronsaurer Baryt: $4BaO . C_{10}H_4S_8O_{24} + BaO.HO$ (Hesse). Blassgelber Niederschlag, welcher durch Chlorbarium in der Lösung des thiochronsauren Kalis hervorgebracht wird. Der anfangs entstandene Niederschlag löst sich grösstentheils wieder auf, entsteht jedoch wieder auf Zusatz von Ammoniak. Warm gefällt ist der Niederschlag krystallinisch, kalt gefällt amorph. Beim Reiben im Achat-

---

[1]) Dass das Chinon hierbei 2 Aeq. Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure verliert, ist nicht direct nachgewiesen worden, und a priori unwahrscheinlich.

mörser wird er stark elektrisch. In etwas erwärmter Chlorwasserstoffsäure ist er löslich; setzt man nicht genug von derselben zu, so schmilzt der ungelöste Theil zu einer gelben, beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit. Bei 150° C. fängt das Salz an sich zu zersetzen.

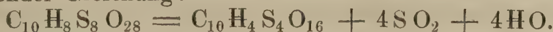
Thiochronsaures Bleioxyd ist ein in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure (?) leicht löslicher gelber Niederschlag, welchen essigsaures Bleioxyd in einer Lösung von thiochronsaurem Kali hervorbringt.

Thiochronsaures Kali: $4KO.C_{10}H_4S_8O_{24} + 5HO$ (Hesse). Dieses Salz dient als Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen thiochronsauren Salze. In einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Kali löst sich das Chloranil beim Erwärmen, und aus der filtrirten Lösung scheiden sich sogleich weisse, später gelbe Krystalle ab, die man auf einem Filter mit kaltem Wasser und dann zwei bis drei Mal mit verdünntem Alkohol auswäscht. Den Rückstand krystallisirt man aus heissem Wasser um und kocht ihn so lange mit verdünntem Alkohol aus, als dieser von Eisenchlorid blau gefärbt wird. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, erhält man schwefelgelbe glasglänzende rhombische Krystalle von thiochronsaurem Kali mit den Flächen $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$. Die Krystalle verlieren das Wasser langsam über Schwefelsäure, schnell bei 120° C. und färben sich bei 170° C. dunkler, ohne an Gewicht abzunehmen. Bei stärkerem Erhitzen verkohlen sie und blähen sich dabei stark auf. Kochendes Wasser löst das Salz leicht und lässt beim Erkalten den grössten Theil fallen, in Alkohol ist es unlöslich. Schwefelsäurehydrat scheidet keine schweflige Säure daraus ab, verkohlt es jedoch beim Erhitzen. Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung giebt mit Chlorbarium, die mit Essigsäure angesäuerte mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, während in neutralen Lösungen amorphe Fällungen entstehen. Dagegen entstehen mit Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kupferoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd keine Niederschläge, beim Kochen der mit salpetersaurem Silberoxyd versetzten Lösung scheidet sich jedoch allmälig Silber ab.

Eisenchlorid färbt die Lösung des thiochronsauren Kalis intensiv braunroth, ebenso eine geringe Menge Kali- oder Natronlauge in der Kälte. Durch Ammoniak wird die gelbe Farbe der Lösung selbst beim Kochen nicht verändert. Durch Kochen mit Kalilauge wird das thiochronsaure Kali in euthiochronsaures Kali und schwefligsaures Kali zersetzt. Brom verwandelt das thiochronsaure Kali nicht in euthiochronsaures Salz.

Euthiochronsäure.

Formel: $C_{10}H_4S_4O_{16} + HO$ (über Schwefelsäure getrocknet). Diese ebenfalls von Hesse dargestellte Säure entsteht durch Erhitzen von thiochronsaurem Kali mit überschüssigem Kali auf 60° bis 70° C. nach folgender Gleichung:



$$C_{10}H_8S_8O_{28} = C_{10}H_4S_4O_{16} + 4SO_2 + 4HO.$$

Man erhält die freie Säure durch Zersetzung ihres Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure. Sie stellt gelbe Prismen und Blättchen dar, die in Alkohol und Wasser leicht, in concentrirter Lösung mit braungelber Farbe, in Aether kaum löslich sind. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure ihren Glanz und werden undurchsichtig. In ziemlich niederer Temperatur verkohlen sie und geben ein gelbes Sublimat,

Die Salze der Euthiochronsäure sind, ausgenommen die Alkalisalze, in Wasser unlöslich, gelb oder roth gefärbt; auf 10 Aeq. Kohlenstoff enthalten sie, nach Hesse, 3 Aeq. Metall. Schwefelsäurehydrat scheidet aus den Salzen schwefelsaures Metalloxyd ab, ohne die Säure zu verkohlen oder dabei schweflige Säure zu entwickeln. Von heisser concentrirter Salpetersäure werden sie unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Schwefelsäure zersetzt.

Euthiochronsaurer Baryt: $3BaO.C_{10}HS_4O_{13} + 3HO$ (im Exsiccator getrocknet). Mikroskopische Prismen, die man durch Fällen einer Lösung von euthiochronsaurem Kali mit Chlorbarium als ockergelben Niederschlag erhält. Fällt man kochend, so ist der Niederschlag krystallinisch. Trocken ist das Salz bräunlichgelb. Im Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure. Bei 100°C. verliert es 1 Aeq. Wasser, bei 150°C. zersetzt es sich.

Euthiochronsaures Kali, a) neutrales: $3KO, C_{10}HS_4O_{13} + HO$ (im Exsiccator getrocknet). Setzt man zu einer auf 60° bis 70°C. erwärmten Lösung von thiochronsaurem Kali nach und nach Kalilauge, so färbt sie sich anfangs blutroth, dann orangegelb, endlich dunkelgelb und erstarrt zuletzt, namentlich bei nicht zu grosser Verdünnung und wenn man viel Kali zugesetzt hat, zu einem gelben Krystallbrei von euthiochronsaurem Kali. Man wäscht die Krystalle auf einem Filter mit kaltem Wasser, bis das Wasser nur noch schwach alkalisch reagirt, und presst sie zwischen Fliesspapier. Auch kann man die concentrirte Lösung der Krystalle mit Alkohol fällen, in welchem sie unlöslich sind.

Das euthiochronsaure Kali bildet vierseitige citronengelbe mikroskopische Prismen, die bei 130°C. 1 Aeq. Wasser verlieren und beim Erhitzen unter Funkensprühen verbrennen. In Wasser, namentlich in heissem, ist es leicht löslich und wird durch Kalilauge oder Alkohol unverändert daraus abgeschieden.

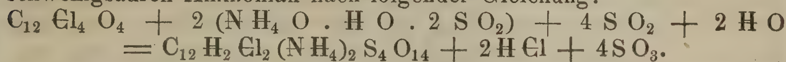
Die Lösung des Salzes reagirt neutral und giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd ockergelbe Niederschläge, mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Essigsäure scheidet sich aus:

b) Saures euthiochronsaures Kali: $2(3KO . C_{10}HS_4O_{13}) + 2KO . C_{10}H_2S_4O_{14} + 3HO$ (im Exsiccator getrocknet). Es sind kleine vierseitige orangerothe Prismen, die sich leicht in heissem Wasser lösen und beim Erkalten wieder daraus krystallisiren. Beim Eindampfen des neutralen Kalisalzes mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bilden sich zinnoberrothe Nadeln des sauren Salzes. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd und Essigsäure zu der kochenden Lösung des neutralen Salzes scheidet sich beim Erkalten ebenfalls zinnoberrothes saures Kalisalz ab. Durch Kalilauge wird das Salz wieder in das neutrale citrongelbe übergeführt. Beim Erhitzen verbrennt es unter Funkensprühen.

Euthiochronsaures Silberoxyd: $3AgO . C_{10}HS_4O_{13}$ (bei 100°C. getrocknet). Amorpher ockergelber, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, den man auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von neutralem euthiochronsauren Kali erhält.

Bisulfobichlorsalicylsäure.

Formel, nach Hesse, $C_{12}\,H_4\,Cl_2\,S_4\,O_{14} = C_{12}\,H_4\,Cl_2\,O_4 + 2\,SO_3 + 2\,SO_2$. Hesse nannte dieselbe Bisulfobichlorsalicylsäure, weil sie ihrer Formel nach als Sulfosalicylsäure betrachtet werden kann, in welcher ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor, Kohlensäure durch Schwefelsäure ersetzt ist. Man erhält diese Säure in Verbindung mit Ammoniak durch Kochen von Chloranil mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak nach folgender Gleichung:



$$C_{12}\,Cl_4\,O_4 + 2\,(NH_4\,O\,.\,HO\,.\,2\,SO_2) + 4\,SO_2 + 2\,HO = C_{12}\,H_2\,Cl_2\,(NH_4)_2\,S_4\,O_{14} + 2\,HCl + 4\,SO_3.$$

Auch beim Kochen des Chloranils mit saurem schwefligsauren Kali bildet sich, neben thiochronsaurem Kali, das Kalisalz dieser Säure. Stellt man aus dem Ammoniaksalz das Bleisalz dar und zersetzt dieses in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine farblose Lösung, welche nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Eisenchlorid sich prachtvoll indigblau färbt. Die Lösung der freien Säure zersetzt sich jedoch beim Eindampfen unter Bräunung und Bildung von Schwefelsäure, so dass es nicht gelang, dieselbe in festem Zustande zu erhalten.

Bisulfobichlorsalicylsaures Ammoniumoxyd. Formel: $2\,NH_4\,O\,.\,C_{12}\,H_2\,Cl_2\,S_4\,O_{12} + 4\,HO$. Man erhält dieses Salz am besten durch Kochen von Chloranil mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak, bis das erstere vollständig gelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle des Ammoniaksalzes aus, die sich bei mehrtägigem Stehen noch vermehren. Auf einem Filter mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, aus wenig Wasser und nachher aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie rein. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure oder bei 100° C. 4 Aeq. Wasser. Es sind zarte farblose glasglänzende Blättchen und Nadeln, leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser löslich, sowie in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak. Aus kochendem Alkohol, worin das Salz leicht löslich ist, krystallisirt es beim Erkalten in zarten Schuppen. Beim Erhitzen bläht es sich wurmförmig auf unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich anfangs ohne Bräunung auf, und erst beim Erhitzen entwickelt sich unter Verkohlung schweflige Säure. Mit Eisenchlorid giebt es eine prachtvoll indigblaue Lösung, die auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwindet. Aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet es das Metall ab, mit essigsaurem Bleioxyd giebt es einen gelben Niederschlag, mit Chlorbarium und Chlorcalcium entsteht in verdünnter Lösung keine Fällung. Durch Kali oder Ammoniak wird das Salz braunroth gefärbt.

Bisulfobichlorsalicylsaurer Baryt wird auf Zusatz von Chlorbarium zu einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes erhalten. Es sind farblose, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol fast unlösliche farblose Prismen.

Bisulfobichlorsalicylsaures Bleioxyd, basisches: $2\,PbO\,.\,C_{12}\,H_2\,Cl_2\,S_4\,O_{12} + 4\,PbO + 2\,HO$. Dieses Salz erhält man auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu der Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes als einen amorphen Niederschlag. Da derselbe jedoch ein basisches Salz ist, so löst er sich in der freien Essigsäure zum

grössten Theil wieder auf und muss durch Neutralisiren mit Ammoniak wieder hervorgerufen werden. Nach dem Trocknen und Zerreiben ist es ein blassgelbes Pulver, das sich beim Verbrennen wurmförmig aufbläht.

Bisulfobichlorsalicylsaures Kali: $2KO \,.\, C_{12}H_2Cl_2S_4O_{12} + 4HO$. Man erhält dasselbe neben thiochronsaurem Kali durch Kochen von Chloranil mit einer am besten verdünnten Lösung von saurem schwefligsauren Kali, wo es beim Erkalten auskrystallisirt. Auch aus der bei der Reinigung des thiochronsauren Kalis erhaltenen alkoholischen Mutterlauge kann man das Salz darstellen, indem man den beim Eindampfen im Wasserbade bleibenden Rückstand aus heissem, mit ein paar Tropfen Kalilauge versetztem Wasser umkrystallisirt. Das Salz bildet weisse, glasglänzende rhombische Blättchen mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $\bar{P} \infty$. Bei 100° C. verliert es leicht sein Krystallwasser und kann dann bis 170°C. ohne Veränderung erhitzt werden. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Ammoniaksalz.

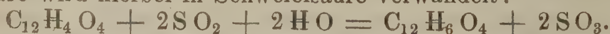
Hydrochinone.

Unter diesem Namen begreift man zwei verschiedene Reihen von Abkömmlingen der Chinone. Dieselben enthalten entweder 2 oder 1 Aeq. Wasserstoff mehr als das Chinon und dessen Substitutionsproducte, doch ist es besser die Formel der letzteren zu verdoppeln. Die ersteren sind farblos, die anderen gefärbt. Sie entstehen durch die Einwirkung reducirend wirkender Substanzen auf die Chinone.

Hydrochinon.

Farbloses Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$. Man muss hier dasselbe Radical wie im Chinon annehmen, daher seine rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}$. Dieser (1844) von Wöhler entdeckte Körper wurde von ihm als ein Hauptbestandtheil der bei der trockenen Destillation der Chinasäure erhaltenen Producte erkannt. Löst man das hierbei erhaltene Destillat in wenig warmem Wasser, filtrirt von ausgeschiedenem Theer, so scheidet sich beim Erkalten Benzoësäure ab. Destillirt man nun den Rückstand so lange Oeltropfen übergehen, so entfernt man Benzol, Carbolsäure und etwas salicylige Säure. Der braune Rückstand setzt beim Erkalten noch Benzoësäure ab; setzt man hierauf Wasser hinzu, so scheidet sich eine braune schmierige Substanz aus und die abfiltrirte Lösung giebt nun Krystalle von Hydrochinon.

Am leichtesten erhält man es jedoch aus Chinon, indem man in warm gesättigte Chinonlösung, in welcher noch Chinon suspendirt sein kann, schweflige Säure leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Dampft man bei gelinder Wärme ein, so krystallisirt das Hydrochinon heraus, welches man auf ein Filter bringt, mit etwas kaltem Wasser auswäscht und durch Umkrystallisiren reinigt. Die schweflige Säure wird hierbei in Schwefelsäure verwandelt:

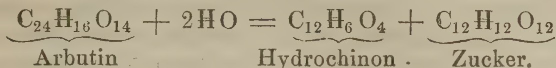


$$C_{12}H_4O_4 + 2SO_2 + 2HO = C_{12}H_6O_4 + 2SO_3.$$

Die gebildete Schwefelsäure wirkt nicht zersetzend auf das Hydrochinon, doch kann man sie durch etwas kohlensauren Baryt wegnehmen. In einer Chinonlösung entsteht durch Jodwasserstoff oder Tellurwasserstoff unter Abscheidung von Jod oder Tellur sogleich farbloses Hydro-

chinon. Trockene schweflige Säure wirkt nicht auf Chinon. Auch durch die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Chinasäure entsteht Hydrochinon. Bringt man feingeriebenes Bleihyperoxyd zu einer Chinasäurelösung, so entwickelt sich sogleich Kohlensäure, erhitzt man hierauf, so löst sich ein Theil des Bleihyperoxyds als chinasaures Bleioxyd, während ein anderer Theil kohlensaures Bleioxyd bildet. Man dampft hierauf die Flüssigkeit im Wasserbade zum Syrup ein, extrahirt mehrmals mit Aether, destillirt denselben ab und krystallisirt das zurückbleibende Hydrochinon mehrmals aus Wasser um. Auf diese Weise wird ein Drittel der Chinasäure in Hydrochinon verwandelt (Hesse).

Aus Arbutin erhält man durch Kochen mit Säuren oder auf Zusatz von Emulsin Hydrochinon neben Zucker (Strecker[1]):



$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Arbutin}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Hydrochinon}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Auch das von Uloth bei der trockenen Destillation des Extractes des Heidelbeerkrautes (aus welchem Zwenger später Chinasäure darstellte), des Krautes von *Pyrola umbellata*, *Calluna vulgaris*, *Ledum palustre*, *Arbutus uva ursi* (aus welchem man das oben genannte Arbutin gewinnt) und *Rhododendron ferrugineum* erhaltene Ericinon scheint nichts weiter als Hydrochinon zu ein.

Das Hydrochinon bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle mit den Flächen $\infty \bar{P} \infty, \infty \breve{P} \infty, P, 0P$. Es schmilzt bei 177,5° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 163° C. krystallinisch erstarrt. Es ist in Wasser und in Alkohol, namentlich in der Wärme sowie auch in Aether leicht löslich, geruchlos und von süsslichem Geschmack. Die wässerige Lösung reagirt neutral und übt keine Wirkung auf polarisirtes Licht aus (Hesse). Es sublimirt beim Erhitzen in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättern. Plötzlich über seinen Siedepunkt erhitzt, zersetzt es sich theilweise in Chinon und grünes Hydrochinon (und Wasserstoff? Wöhler). Leitet man es in Dampfform durch ein enges schwach glühendes Glasrohr, so setzt es sich hauptsächlich in Chinon und Wasserstoff um (Hesse).

Ammoniak färbt die Lösung des Hydrochinons sogleich von der Oberfläche aus rothbraun und hinterlässt beim Abdampfen eine braune humusartige Masse. Durch Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd oder chromsaures Kali wird die Lösung des Hydrochinons in grünes Hydrochinon, $C_{24}H_{10}O_4$, verwandelt, wobei aus dem Silbersalz Silber, aus dem chromsauren Salz Chromoxyd ausgeschieden wird (Wöhler). Concentrirte Salpetersäure verwandelt es fast vollständig in Oxalsäure, eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali in Chloranil (Hesse). Benetzt man Platinschwamm oder Thierkohle mit Hydrochinonlösung und setzt sie der Luft aus, so entsteht grünes Hydrochinon (Wöhler).

Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird durch eine Hydrochinonlösung sogleich tief safrangelb gefärbt und beim Erhitzen scheidet sich Kupferoxydul ab, während Chinon entweicht (Wöhler). Hydrochinonlösung fällt essigsaures Bleioxyd nicht, erst auf Zu-

---

[1]) Der Bd. II, 1, S. 194 als Arctuvin beschriebene Körper ist nichts Anderes als Hydrochinon.

satz von Ammoniak entsteht ein blassgelber voluminöser Niederschlag, der sich in ein gelbgrünes schweres Pulver verwandelt, beim Trocknen braun wird und nach Chinon riecht. In verdünnter Salpetersäure löst er sich mit Hinterlassung einer moderartigen Substanz. Uebergiesst man den Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, so bedeckt er sich mit Krystallen von metallischem Silber (Hesse).

Verbindungen des Hydrochinons.

Hydrochinon-Sulfhydrat: a. Prismatisches, $2(C_{12}H_6O_4) + HS$, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte etwa 40° C. warme Lösung von Hydrochinon in sehr langen farblosen Prismen.

b. Rhomboëdrisches: $3(C_{12}H_6O_4) + 2\,HS$. Leitet man in eine kalte gesättigte Lösung von Hydrochinon Schwefelwasserstoff, so scheiden sich kleine glänzende Krystalle dieser Verbindung aus. Löst man durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas die Krystalle wieder auf, so scheiden sich beim langsamen Erkalten sehr regelmässige farblose durchsichtige Rhomboëder aus. Zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet sind sie geruchlos und luftbeständig. Beim Befeuchten, beim Kochen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung, oder beim Schmelzen für sich, zersetzen sie sich, sowie auch die prismatischen Krystalle schnell in Schwefelwasserstoff und Hydrochinon.

Verbindungen mit schwefliger Säure. Eine den vorhergehenden Körpern ähnliche Verbindung mit schwefliger Säure erhielt Clemm beim fortgesetzten Einleiten von schwefliger Säure zu Chinonlösung. Die farblose Flüssigkeit färbt sich gelb, und es scheiden sich gelbe rhomboëdrische Krystalle aus, welche die Zusammensetzung $3\,C_{12}H_6O_4 + 2\,SO_2$ besitzen, aber sich sehr leicht, namentlich beim Erwärmen, in Hydrochinon und schweflige Säure zerlegen.

Beim Auflösen von Hydrochinon in schwefligsauren Alkalien krystallisirt es meist unverändert wieder aus, zuweilen scheiden sich jedoch auch schwefelgelbe Krystalle aus, welche neben Hydrochinon noch schweflige Säure enthalten. Die Krystalle sind entweder Rhomboëder oder lange vierseitige Säulen, sind daher wohl die obige Verbindung und eine zweite mit weniger schwefliger Säure, entsprechend den zwei Verbindungen des Hydrochinons mit Schwefelwasserstoff (Hesse).

Verbindung mit essigsaurem Bleioxyd: $C_{12}H_6O_4 . PbO + PbO . C_4H_3O_3 + 3\,HO$. Eine solche erhielt Wöhler, indem er Hydrochinon in einer mässig concentrirten erwärmten Lösung von essigsaurem Bleioxyd auflöste, worauf beim Erkalten die Verbindung in schiefen rhombischen Prismen auskrystallisirte. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem leicht und ohne Zersetzung löslich. In kaltem Alkohol sind sie schwer löslich, von heissem scheinen sie zersetzt zu werden, sowie von Aether, der schon in der Kälte Hydrochinon auszieht. Bei 100° C. werden die Krystalle milchweiss und verlieren ihr Wasser und können bis 180° C. erhitzt werden, ohne ihre Form zu verändern. Bei höherer Temperatur schmelzen sie unter Zersetzung.

Grünes Hydrochinon.

Chinhydron (Gmelin), Chinon-Hydrochinon (Kolbe), Chinonhydrür (Hesse): $C_{24}H_{10}O_8 = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_4O_4$.

Diesen von Wöhler (1844) entdeckten schönen Körper kann man auf verschiedene Weise darstellen; entweder indem man das Chinon mit einer zur Bildung von farblosem Hydrochinon unzureichenden Menge von Wasserstoff verbindet, oder indem man dem farblosen Hydrochinon einen Theil seines Wasserstoffs entzieht, und endlich durch blosses Mischen der Lösungen von Chinon und farblosem Hydrochinon, von denen es eine Verbindung ist.

Am besten verfährt man zu seiner Darstellung so, dass man eine gesättigte warme Chinonlösung in zwei gleiche Theile theilt, in die eine Hälfte soviel schweflige Säure leitet, als gerade zur Umwandlung des Chinons in farbloses Hydrochinon nöthig ist (d. h. bis die Lösung farblos ist und noch nicht nach schwefliger Säure riecht), und hierauf die andere Hälfte zufügt, worauf beim Erkalten das grüne Hydrochinon sich in langen platten grünen metallglänzenden Krystallen von der Farbe der Goldkäfer oder Colibrifedern ausscheidet. Auch die ameisensäurehaltige Chinonlösung von der Bereitung des Chinons lässt sich gut zu der Darstellung des grünen Hydrochinons verwenden (Wöhler).

Wenn man zu einer Chinonlösung allmälig Zinnchlorür bringt oder Eisenvitriol oder Alloxantin (welches sich hierbei in Alloxan verwandelt), auch indem man in die mit Schwefelsäure versetzte Lösung Zink bringt oder den galvanischen Strom durchleitet, erhält man grünes Hydrochinon. Aus dem farblosen Hydrochinon erhält man es am besten durch Vermischen seiner Lösung mit Eisenchlorid.

Die feinen Krystalle des grünen Hydrochinons sind bei starker Vergrösserung mit rothbrauner Farbe durchsichtig. Sie besitzen einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Sie schmelzen schon in gelinder Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, ein Theil sublimirt hierbei in grünen Blättchen, während ein anderer zersetzt wird und Chinon entwickelt, welches sich in gelben Blättchen verflüchtigt.

In heissem Wasser löst sich das grüne Hydrochinon in grosser Menge mit braunrother Farbe und krystallisirt beim Erkalten beinahe vollständig wieder aus. Beim Kochen der Lösung wird es zersetzt, es verflüchtigt sich Chinon, und die zurückbleibende dunkel rothbraune Flüssigkeit enthält hauptsächlich farbloses Hydrochinon, sowie eine braune theerartige Substanz, die sich theils beim Erkalten theils beim Vermischen mit Wasser ausscheidet. In Alkohol und in Aether löst es sich leicht mit gelber Farbe und bleibt beim Verdunsten der Lösungen unverändert und krystallinisch zurück. In Ammoniak löst es sich mit tiefgrüner Farbe, die aber bald in rothbraun übergeht, und beim Abdampfen bleibt alsdann eine rothbraune amorphe Masse zurück. Durch essigsaures Bleioxyd wird das grüne Hydrochinon nicht gefällt, versetzt man aber die mit essigsaurem Bleioxyd vermischte alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak, so entsteht ein lebhaft grüngelber, bald schmutzig grau werdender Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in einer Lösung des grünen Hydrochinons keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich sogleich metallisches Silber ab. Schweflige Säure so wie die Reductionsmittel, welche das Chinon in farbloses Hydrochinon verwandeln, führen es ebenfalls in dasselbe über.

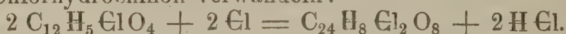
Abkömmlinge des Hydrochinons.

Farbloses Chlorhydrochinon.

Formel: $C_{12}H_5ClO_4$. Dieser Körper wurde zuerst von Wöhler (1845) durch Auflösen von Chinon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das Chinon färbt sich hierbei anfangs grünlich schwarz und löst sich dann ohne Gasentwickelung zu einer röthlich braunen Flüssigkeit auf, welche nachher farblos wird. Dampft man die Lösung bei gelinder Wärme ab, so bleibt das Chlorhydrochinon als eine farblose krystallinische Masse. Gewöhnlich färbt sich die Flüssigkeit beim Abdampfen bräunlich und es ist deshalb schwierig, ganz farblose Krystalle zu erhalten. Auch gasförmige Chlorwasserstoffsäure verwandelt das Chinon in farbloses Chlorhydrochinon.

Städeler stellte diesen Körper durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Chlorchinon bis zur Entfärbung desselben und Krystallisirenlassen dar. Da sein Chlorchinon aber Trichlorchinon enthält, so war auch sein Chlorhydrochinon durch die entsprechende Verbindung des Trichlorhydrochinons verunreinigt.

Das Chlorhydrochinon bildet, nach Wöhler, farblose strahlig vereinigte Prismen von schwachem eigenthümlichen Geruch und süsslichem brennenden Geschmack. Die Krystalle schmelzen sehr leicht und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Erhitzt man sie etwas stärker, so sublimiren sie unter theilweiser Verkohlung in farblosen glänzenden Blättern. Das Chlorhydrochinon ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und zerfliesst schon in dem Dampfe des letzteren. Seine wässerige Lösung scheidet aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber theils als Spiegel, theils in Flittern ab, während gleichzeitig der Geruch nach Chinon auftritt. Mit Eisenchlorid färbt sie sich dunkel braunroth, wird milchig und setzt dunkelbraune Oeltropfen ab, welche sich bald in grünlich-braune Prismen von braunem Chlorhydrochinon verwandeln:

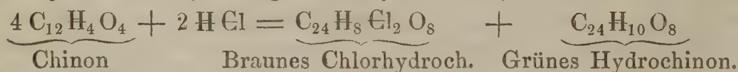


$$2\,C_{12}H_5ClO_4 + 2\,Cl = C_{24}H_8Cl_2O_8 + 2\,HCl.$$

Ammoniak löst das Chlorhydrochinon mit brauner Farbe, die sogleich grün, dann gelb und zuletzt braunroth wird.

Braunes Chlorhydrochinon.

Formel: $C_{24}H_8Cl_2O_8$. Dieser Körper entsteht, ausser wie eben angegeben, durch Behandlung von farblosem Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid, auch beim Erwärmen einer Lösung von Chlorchinon mit einer Lösung des farblosen Chlorhydrochinons, sowie auch durch längeres Kochen des Chlorchinons mit wenig Wasser. Auch beim ersten Einwirken concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Chinon bildet sich braunes Chlorhydrochinon (neben grünem Hydrochinon):



$$\underbrace{4\,C_{12}H_4O_4}_{\text{Chinon}} + 2\,HCl = \underbrace{C_{24}H_8Cl_2O_8}_{\text{Braunes Chlorhydroch.}} + \underbrace{C_{24}H_{10}O_8}_{\text{Grünes Hydrochinon.}}$$

Die bei der Behandlung des farblosen Chlorhydrochinons mit Eisenchlorid ausgeschiedenen Oeltropfen erstarren nach einiger Zeit zu einer grünlich braunen krystallinischen Masse, die in einem Glasrohr eingeschlossen in sehr zarten braunen Nadeln sublimirt, welche in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, die Haut dunkelpurpurroth zu färben.

Farbloses Bichlorhydrochinon.

Formel: $C_{12} H_4 Cl_2 O_4$. Dieser Körper entsteht ganz analog wie die farblosen Hydrochinone durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Bichlorchinon. Erhitzt man dieses mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure, so scheiden sich aus der farblosen Flüssigkeit beim Erkalten sternförmig gruppirte Nadeln, oder bei einer weniger concentrirten Lösung kurze dicke Säulen von farblosem Bichlorhydrochinon aus, die man durch Waschen mit etwas kaltem Wasser reinigt. In heissem Wasser, Aether, Alkohol und in erwärmter Essigsäure ist es leicht löslich. Aus letzterer Lösung erhält man es in perlmutterglänzenden der Oxalsäure ähnlichen Krystallen. Es besitzt einen brennenden aromatischen Geschmack und fast keinen Geruch. Bei 120° C. fängt es an in zarten Nadeln zu sublimiren, zwischen 150° und 160° C. verflüchtigt es sich sehr rasch; bei etwa 164° C. schmilzt es zu einer röthlich braunen, beim Erkalten wieder farblos werdenden Flüssigkeit. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit stark leuchtender grün gesäumter Flamme.

In verdünnter Kalilauge löst es sich ohne Färbung; die Lösung wird in Berührung mit Luft erst grün, dann roth, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein violettes Pulver aus. Mit Ammoniak bildet es eine gelbe Lösung, die sich an der Luft bald intensiv roth färbt und auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure einen bräunlichen, theils amorphen theils krystallinischen Niederschlag giebt. In concentrirter Schwefelsäure, weniger in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten wieder unverändert ab.

Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd und Eisenchlorid verwandeln das farblose Bichlorhydrochinon in Bichlorchinon oder in gefärbtes Bichlorhydrochinon (Städeler).

Violettes und Gelbes Bichlorhydrochinon.

Formel des ersteren: $C_{24} H_6 Cl_4 O_8 + 4 HO$. Das letztere ist wasserfrei.

Vermischt man eine heisse wässerige Lösung von farblosem Bichlorhydrochinon mit Eisenchlorid bis zur tief braunen Färbung, so scheidet sich während des Erkaltens violettes Bichlorhydrochinon in kleinen sternförmig gruppirten Prismen, bei grösserer Concentration der Lösung auch in langen platten schwarzgrünen Nadeln ab, die sich vom grünen Hydrochinon nur durch ihre dunklere Farbe unterscheiden. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn eine heisse Lösung von Bichlorhydrochinon mit Bichlorchinon anhaltend digerirt wird. An der Luft bleiben die Krystalle unverändert, aber schon über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 70° C. verlieren sie ihr Wasser und verwandeln sich dadurch in gelbes Bichlorhydrochinon. Es hat einen brennend aromatischen Geschmack und einen schwachen dem Bichlorchinon ähnlichen Geruch. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, bei Siedhitze wird es gelöst, ebenso von heisser Essigsäure, und scheidet sich beim Erkalten theils unverändert, theils als gelbes Bichlorhydrochinon wieder ab. Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure verwandeln es in die gelbe Verbindung und lösen es dann mit gelber Farbe. Von verdünnter Salpetersäure wird es nicht zersetzt, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Bichlorchinon. In verdünntem Ammoniak löst es sich

mit chromgrüner Farbe, nach wenigen Augenblicken wird die Lösung rubinroth, und auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure entsteht ein voluminöser blass cochenillerother Niederschlag. Ganz ähnlich verhält sich Kali, die rothe Lösung wird aber durch Chlorwasserstoffsäure nicht gefällt.

Das gelbe Bichlorhydrochinon färbt sich bei 110° C. roth, zeigt aber erkaltet wieder die frühere Farbe, bei 120° C. schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt in Bichlorchinon und farbloses Bichlorhydrochinon: $C_{24}H_6Cl_4O_8 = C_{12}H_2Cl_2O_4 + C_{12}H_4Cl_2O_4$.

Gegen Lösungsmittel, Säuren und Alkalien verhält es sich eben so wie das violette Bichlorhydrochinon. Aus einer siedend gesättigten wässerigen Lösung schiesst es theilweise als wasserhaltige Verbindung wieder an (Städeler).

Farbloses Trichlorhydrochinon.

Formel: $C_{12}H_3Cl_3O_4$, entsteht, wenn Trichlorchinon mit wässeriger schwefliger Säure gekocht wird. Aus der im Wasserbade concentrirten Lösung scheidet es sich grösstentheils in schweren ölartigen Tropfen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren; nur ein kleiner Theil schiesst in farblosen Blättern oder glatten Prismen an. Etwas über 130° C. schmilzt es und sublimirt in zarten farblosen irisirenden Blättern. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack brennend. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in siedendem schmilzt es und löst sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der aber nur dann Krystalle anschiessen, wenn die Lösung fast vollständig gesättigt war. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Die Lösungen reagiren stark sauer und geben mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Trichlorchinon. Die zuerst farblose Lösung in Kali wird an der Luft grün und zuletzt braun, es scheiden sich aber keine deutliche Krystalle ab. In Ammoniak löst es sich mit ähnlicher Farbenveränderung wie in Kali; Chlorwasserstoffsäure erzeugt in der Lösung einen fleischrothen amorphen Niederschlag. Aus einer Lösung des farblosen Trichlorhydrochinons in schwachem Weingeist scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd beim Erwärmen ein Silberspiegel ab und beim Erkalten der rasch filtrirten Lösung krystallisiren kleine gelbe stark geschobene vierseitige Tafeln. Dieselben Krystalle entstehen beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Eisenchlorid bis zur tief rothbraunen Färbung, sie scheinen die folgenden Verbindungen zu sein (Städeler).

Gelbes Trichlorhydrochinon.

Formel: $C_{24}H_4Cl_6O_8$. Beim Erwärmen einer weingeistigen Lösung von farblosem Trichlorhydrochinon mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei sich Silber ausscheidet, sowie auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässerigen Lösung desselben erhielt Städeler gelbe Krystalle, welche er für das gelbe Trichlorhydrochinon hielt. Auch beim Kochen von Trichlorchinon mit weniger schwefliger Säure, als zur Bildung des farblosen Trichlorhydrochinons nöthig ist, erhielt Städeler eine rothbraune Lösung, auf deren Oberfläche braune ölförmige Tropfen schwammen, während ein anderer Theil des Trichlorchinons zu einer braunen Masse zusammenklebte, aus welcher auf Zusatz von mehr schwefliger Säure

farbloses Trichlorhydrochinon entstand. Auch diesen braunen Körper hält Städeler für die den anderen gefärbten Hydrochinonen entsprechende Wasserstoffverbindung des Trichlorchinons.

Farbloses Quadrichlorhydrochinon.

Farbloses Chlorhydroanil, Chlorhydroanil, Chlorhydranil: $C_{12}H_2Cl_4O_4$. (1849) von Städeler entdeckt. Wird Chloranil mit wässeriger schwefliger Säure gekocht, so verwandelt es sich in Chlorhydranil, wobei sich die anfangs gelben Krystalle bräunlich weiss färben. Zur Reinigung löst man es in kochender concentrirter Essigsäure, die eine bräunliche klebende Materie zurücklässt und es beim Erkalten in zarten weissen Krystallblättchen absetzt. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und schwachem Weingeist wird das Chlorhydranil in grösseren perlmutterglänzenden zu Gruppen vereinigten Blättern erhalten. Es verändert sich nicht bei 150° C., bräunt sich schwach bei 160° C., wird zwischen 215° bis 220° C. dunkelbraun und fängt an zu sublimiren. In stärkerer Hitze schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Sublimation im Luftstrom wird es in langen platten farblosen Nadeln erhalten. Es hat weder Geruch noch Geschmack, ist in Wasser ganz unlöslich, von Weingeist und Aether wird es leicht aufgenommen. Die Lösungen röthen Lackmuspapier und werden durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es selbst in der Wärme nicht verändert.

In verdünnter kalter Kalilauge löst es sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der es durch Säuren unverändert und krystallinisch wieder abgeschieden werden kann. Aus einer in der Wärme gesättigten Kalilösung schiesst beim Erkalten ein nicht näher untersuchtes Kalisalz in prismatischen wenig gefärbten Krystallen an, wovon die Lösung bisweilen ganz erstarrt. In Berührung mit Luft färben sich Lösung und Krystalle schnell roth, wahrscheinlich durch Bildung von chloranilsaurem Kali.

Von Ammoniak wird das Chlorhydranil, namentlich beim Erwärmen mit gelber Farbe gelöst, durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure färbt sich die Lösung violett, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium vermischt, so verändert sie sich anfangs nicht, nach kurzer Zeit aber entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der sich in Berührung mit Luft rasch verändert. Setzt man die ammoniakalische Lösung des Chlorhydranils in einem flachen Gefässe der Einwirkung der Luft aus, so färbt sie sich zuerst grün, dann roth, und es entsteht ein Niederschlag von chromgrüner Farbe.

Unterchlorigsaures Natron verwandelt das Chlorhydranil in eine grüne, in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung, die sich in Wasser und Weingeist auflöst und beim Erhitzen unter Sublimation von Chloranil und Zurücklassung von Kohle zersetzt (Städeler).

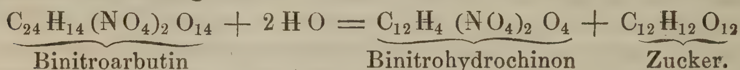
Gelbes Quadrichlorhydrochinon.

Gelbes Chlorhydranil: $C_{24}H_2Cl_8O_8$ (?). Wird Chlorhydranil mit Wasser und Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure übergossen, so färbt es sich beim Erwärmen gelb. Eben so wirkt salpetersaures Silberoxyd, wenn es der Lösung des Chlorhydranils in schwachem Weingeist zugesetzt wird; es scheidet sich metallisches Silber als Spiegel oder

graues Pulver aus, und aus der siedend heiss filtrirten Lösung schiessen beim Erkalten sehr zarte gelbe Tafeln an, die gelbes Chlorhydranil zu sein scheinen (Städeler).

Binitrohydrochinon.

Formel: $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4$. Es entsteht aus dem Binitroarbutin durch Kochen mit Säuren. Arbutin wird in kalter concentrirter Salpetersäure gelöst und nach 24stündigem Stehen mit absolutem Alkohol versetzt, worauf bald gelbe Krystallnadeln von Binitroarbutin sich abscheiden. Löst man diese Krystalle in verdünnter Schwefelsäure auf und kocht die Lösung einige Zeit, so fällt Binitrohydrochinon nieder, während die Lösung Zucker enthält:



$$\underbrace{C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14}}_{\text{Binitroarbutin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_4(NO_4)_2O_4}_{\text{Binitrohydrochinon}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Zur Reinigung wird der Niederschlag in Aether gelöst, der es beim Verdunsten in goldgelben glänzenden Blättchen absetzt. Es ist in Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol oder Aether. In Alkalien löst es sich mit tief violetter Farbe auf. Die veilchenfarbige Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten eine Ammoniakverbindung, die in reflectirtem Licht goldgrün metallisch glänzend, in durchfallendem Licht rothbraun gefärbt ist. Sie ist in Wasser wenig mit rother Farbe löslich, nimmt aber auf Zusatz von Ammoniak wieder die ursprüngliche tief violette Farbe an; Säuren entfärben die Lösung augenblicklich (Strecker).

Bisulfobihydrochinonsäure.

Diese von Hesse entdeckte Säure wird erhalten, wenn man feingeriebenes trockenes Hydrochinon neben wasserfreier Schwefelsäure unter einer Glocke stehen lässt. Das Hydrochinon zerfliesst hierbei in den Dämpfen der Schwefelsäure, worauf man nach einigen Tagen Wasser statt der Schwefelsäure unter die Glocke bringt, welches ebenfalls von dem Hydrochinon aufgenommen wird. Hierauf setzt man noch mehr Wasser zu, was ohne Zersetzung der gebildeten gepaarten Säure geschehen kann, kocht die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt und dampft langsam ein. Das zurückbleibende Bleisalz löst man in Alkohol, fällt nach Entfernung des Alkohols mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, und dampft das Filtrat im Wasserbad ein, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann setzt man kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction zu, dampft wieder ab, extrahirt mit Alkohol und verdampft wieder. Den Rückstand löst man in der kleinsten Menge kochenden Alkohols, worauf beim Erkalten meist farblose Krystalle von bisulfobihydrochinonsaurem Kali anschiessen. Hesse stellt dafür die Formel $KO \,.\, C_{24}H_{13}S_4O_{21}$ auf, womit jedoch die Analyse nicht wohl stimmt. Es sind monoklinische Prismen, meist mit negativen Orthodomen combinirt. Zuweilen, namentlich beim schnellen Erkalten, krystallisirt das Salz in plattgedrückten spitzen concentrisch gruppirten Nadeln. In Wasser und kochendem Weingeist ist es leicht, schwieriger in kaltem löslich. Die Lösungen reagiren neutral. Es kann bis 170° C. ohne Zersetzung erhitzt werden. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Salzes vorübergehend tief blau und in concentrirter Lösung tritt nach der blauen eine schmutzig violette Färbung

ein. Mit Chlorbarium und essigsaurem Bleioxyd entsteht kein Niederschlag, in letzterem jedoch auf Zusatz von Ammoniak; derselbe löst sich in Essigsäure leicht auf. Aus salpetersaurem Silberoxyd wird Silber abgeschieden.

Zur Darstellung der freien Säure fällt man die Lösung des Kalisalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, wodurch ein weisser voluminöser Niederschlag entsteht, den man mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Dampft man das Filtrat ab, so erhält man Krystalllamellen der freien Säure, die zuweilen farblos, meist aber rosa gefärbt sind. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend tief blau und scheidet aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber ab.

Sulfobihydrochinonsäure.

Diese von Hesse entdeckte Säure entsteht beim Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und verdampft das Filtrat zur Krystallisation, so erhält man feine concentrisch gruppirte Nadeln des Barytsalzes, die man durch Umkrystallisiren leicht farblos erhält. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure 12 bis 15 Proc. (6 Aeq.?) Wasser, dann bis 160° C. nichts mehr, und sind dann nach der Formel $BaO . C_{24}H_{15}S_2O_{17}$ zusammengesetzt, doch scheinen sie bei dieser Temperatur noch Krystallwasser zu enthalten. Die Krystalle lösen sich leicht in kaltem und heissem Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, und werden aus dieser Lösung durch Aether in weissen Flocken gefällt. Die Lösung des Salzes ist nicht dichroistisch und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue, sehr bald verschwindende Färbung. Aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet sie das Metall ab und erzeugt in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd nach kurzer Zeit einen aus farblosen Prismen bestehenden Niederschlag. In basisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht sogleich eine voluminöse Fällung. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure färbte sich beim Abdampfen ihrer Lösung im Wasserbad dunkel und wurde nicht weiter untersucht.

Str.

Chinonamid s. unter Chinon, Zersetzung durch Ammoniak, S. 1040.

Chinonhydrür, syn. Grünes Hydrochinon (s. S. 1060).

Chinonsäure. Zersetzungsproduct des Chinons durch Sauerstoff bei Gegenwart von Kali; s. Chinon S. 1039.

Chinotin von Löwig, syn. mit Cinchonidin von Pasteur.

Chinovabitter, Chinovin, Chinovasäure von Pellétier und Caventou, Esenbeckin, Chiococcasäure (?), *Acide kinovique*. Formel: $C_{38}H_{30}O_{10}$ (Schnedermann), $C_{60}H_{48}O_{16}$ (Hlasiwetz). Sie ist nach Hlasiwetz ein Glucosid.

Das Chinovabitter wurde von Pellétier und Caventou[1]) in der sogenannten *China nova Surinamensis* entdeckt und als *Acide kinovique* beschrieben. Winckler[2]) fand in derselben Rinde einen Kör-

---

[1]) Journ. de pharm. T. VII, p. 112. — [2]) Buchner's Repert. Bd. LI, S. 193.

per, den er Chinovabitter nannte. Er wies denselben auch in der *China nova Brasiliensis*, so wie im *Cortex Carybaeus*, und in den meisten echten Chinarinden nach. Buchner[1]) glaubte dass dies Chinovabitter mit Smilacin identisch sei, was jedoch durch Analysen von Petersen[2]) widerlegt wurde. Schnedermann[3]) zeigte, dass Winckler's Chinovabitter mit der Chinovasäure von Pellétier identisch sei, und Winckler legte dar, dass auch das von Buchner d. Aelt.[4]) in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* entdeckte Esenbeckin mit Chinovabitter übereinstimme. Hlasiwetz[5]) suchte zu zeigen, dass die durch Erhitzen der Caincasäure mit verdünnten Säuren gewonnene Chiococcasäure mit Chinovabitter übereinkomme. Schwarz[6]) bestätigte das Vorkommen des letzteren in den echten Chinarinden, namentlich in der Königschina. Nach Winckler[7]) findet Chinovabitter sich auch im Mutterkorn. Nach Rochleder und Schwarz[8]) zerfällt das Saponin durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und Chinovin. Zuletzt fand Hlasiwetz dass Chinovin ein Glucosid sei.

Man erhält das Chinovabitter nach Winckler durch Ausziehen der feingepulverten *China nova* oder auch echter Chinarinden mit Aether. Destillation des Auszugs und Behandlung des Rückstandes mit dem 16fachen Gewicht 80procentigem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und der Alkohol grösstentheils abdestillirt. Die übrigbleibende Flüssigkeit bringt man zur Trockne.

Nach Schnedermann eignet sich die Königschinarinde eben so gut zur Darstellung des Chinovins wie die *China nova*. Man zieht das gröbliche Pulver einmal mit Wasser aus, welches Gerbsäure, etwas Chinovaroth und eine geringe Menge Chinovin aufnimmt, kocht den Rückstand mit Kalkmilch, presst die Flüssigkeit ab und übersättigt mit Salzsäure, wodurch Chinovin in braunen Flocken gefällt wird. Zur Reinigung löst man die Säure von Neuem in Kalkmilch oder Ammoniak, entfärbt die filtrirte Lösung mit Thierkohle, fällt mit Salzsäure und verfährt so oft in gleicher Weise, bis der gallertartige Niederschlag rein weiss erscheint. Die so gereinigte Säure enthält noch eine Substanz beigemengt, die ihm die Eigenschaft ertheilt, bei Behandlung mit schwachem Weingeist in gelinder Wärme zu einer zähen halbflüssigen Masse zusammenzugehen, die sich in starkem Alkohol leicht auflöst. Um sie davon zu befreien, zieht Schnedermann die Säure mit 60- bis 62procentigem Alkohol in gelinder Wärme aus und fällt die filtrirte Lösung mit Wasser.

De Vrij[9]) erhielt das Chinovabitter aus allen Theilen der auf Java cultivirten *Cinchona Calisaya* (Königschina), und zwar aus den holzigen Theilen der Wurzel 2,57, aus der Wurzelrinde 1,08, aus dem Holz des Stammes 1,80, aus der Rinde des Stammes 0,36, aus der Rinde der holzigen Zweige 0,68, aus den krautartigen Stengeln 0,85 und aus den trockenen Blättern 0,23 Proc. Es ergab sich, dass der

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XVII, S. 161. — [2]) Ebendas. Bd. XVII, S. 164. — [3]) Ebendas. Bd. XLV, S. 277. — [4]) Buchner's Repert. Bd. XXXI, S. 381 und Bd. XXXVII, S. 1. — [5]) Wien. Akad. Ber. 1850, Juni, S. 6; Ebendas. 1851, März, S. 255; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 415; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 129. — [6]) Wien. Akad. Ber. 1851. Juli, S. 247; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 76. — [7]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 703 und 1852, S. 432. — [8]) Wien. Akad. Ber. Bd. XI, S. 334. — [9]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXVII, p. 255.

Gehalt der verschiedenen Alkaloïde enthaltenden Organe an Chinovabitter dem an Alkaloïden umgekehrt proportional sei.

Das Chinovabitter bildet gummiähnliche Stücke und nach dem Zerreiben ein blendend weisses Pulver von intensiv bitterem Geschmack. Es lässt sich nicht krystallisirt darstellen. Es ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löst es sich beim gelinden Erwärmen leicht auf und wird aus diesen Auflösungen durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt es einen weihrauchähnlichen Geruch und verbrennt mit Flamme. Bei der trockenen Destillation erscheint zuerst ein dünnflüssiges trübes sauer reagirendes Liquidum, welches etwas brenzlich riecht. Dasselbe ist mit Wasser leicht mischbar, reducirt wie Aldehyd mit Leichtigkeit salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, und giebt mit Kalilauge ein braunes Harz unter Verbreitung eines Zimmtgeruchs. Bleioxyd wird davon aufgelöst.

Bei fernerem Erhitzen der Säure erscheint ein schwerflüchtiges klares bernsteingelbes Liquidum, welches im Retortenhalse erstarrt und nach dem Erkalten dem Colophon nicht unähnlich ist; durch Auflösen in Alkohol, Verdunsten der Lösung und Schmelzen im Wasserbade gereinigt, hat es die Zusammensetzung: $C_{34}H_{26}O$.

Bei der Destillation des Chinovabitters mit Kalk erhält man zuerst Wasser, dann einen gelben ölartigen Körper, wahrscheinlich Metaceton, zuletzt ein braunes Harz. Beide lassen sich durch Destillation mit Wasser trennen. Von oxydirenden Substanzen wird das Chinovin bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen. Heisse Salpetersäure bildet daraus nach längerer Einwirkung eine Substanz, welche sich durch Zusatz von Wasser in weissen Flocken abscheidet; werden diese durch Waschen von anhängender Salpetersäure befreit, so löst Alkohol einen Theil davon auf, ein anderer bleibt als schneeweisses körniges Pulver zurück $= C_{24}H_{15}O_{11}$? Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein lichtgelbes Harz $= C_{20}H_{13}O_8$. Beim Erhitzen verbrennen diese Körper mit Flamme unter Verbreitung eines Geruchs nach Weihrauch. Durch Einwirkung von Salzsäure zerfällt das in Alkohol gelöste Chinovabitter in Chinovasäure (s. d. Art.) und eine zuckerige Substanz; die Säure krystallisirt beim Erkalten, der Zucker bleibt in Lösung; durch Abdampfen nach Neutralisation mit Natron- oder Bleicarbonat erhält man eine dickliche Masse, die mit Wasser behandelt, wo nöthig mit Kohle entfärbt, filtrirt, abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach dessen Verdunsten den Zucker zurück lässt. Er ist $C_{12}H_{12}O_{10}$ (?) und Hlasiwetz vergleicht ihn mit dem von Berthelot Mannitan genannten Körper (s. S. 1072).

Hlasiwetz macht noch auf den eigenthümlichen Umstand aufmerksam, dass wenn das Saponin und die Caincasäure bei der Behandlung mit Säuren sich als in Zucker und Chinovabitter zerfallende Glucoside erweisen, letzteres wiederum bei gleicher Behandlung zu einer analogen Zerzetzung Anlass giebt. Es würde zu untersuchen sein, ob die genannten Substanzen wirklich Chinovin geben.

Das Chinovin löst sich leicht in den Alkalien und alkalischen Erden und giebt damit durchgehends amorphe Verbindungen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, sehr bitter schmecken und

schwach alkalisch reagiren. Das Magnesiasalz hat ein auffallend fettähnliches Ansehen, weshalb Pellétier und Caventou das Chinovin als Chinovasäure bezeichneten und mit einer fetten Säure verglichen. Diese Verbindungen des Chinovins mit Basen werden sämmtlich schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt, wobei sich die Säure in weissen Flocken abscheidet. Ihre Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, die aber schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Schnedermann stellte ein Kupfersalz, $CuO . C_{38} H_{29} O_9$, dar durch Vermischen von Chinovin mit essigsaurem Kupferoxyd, beide in Alkohol gelöst.

Essigsaures Bleioxyd giebt auf gleiche Weise zuerst einen geringen Niederschlag, bald nachher aber entsteht ein gallertähnlicher Niederschlag aus Chinovin und essigsaurem Bleioxyd bestehend. *Wp.*

Chinovagerbsäure. Eine stickstofffreie Säure. Formel: $HO . C_{14} H_8 O_7$, oder $2 HO . C_{28} H_{16} O_{14}$, bei 100° C. getrocknet. Von Hlasiwetz[1]) dargestellt und untersucht.

Diese Säure findet sich in einer der falschen Chinarinden, nämlich in der *China nova Surinamensis* (?), vielleicht auch in anderen Chinarinden. Sie zeigt in ihrem Verhalten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure der echten Chinarinden. Mit der Kaffeegerbsäure hat sie gleiche Zusammensetzung.

Man erhält die Chinovagerbsäure auf folgende Art: ein Decoct der Rinde, welches neben der Gerbsäure Chinovaroth, Chinasäure, Chinovasäure, Gummi und Mineralsalze enthält, wird mit Bleizuckerlösung versetzt und der dadurch entstehende Niederschlag, worin phosphorsaures und schwefelsaures Bleioxyd, entfernt. Man theilt darauf die Flüssigkeit in drei gleiche Theile und fällt das eine Drittel vollständig mit basisch-essigsaurem Bleioxyd aus. Dann werden die beiden anderen Theile hinzugefügt, worauf ein hellbrauner Niederschlag entsteht, welcher Chinovabitter, noch etwas Chinovaroth und ein wenig Gerbsäure enthält. Nachdem auch dieser Niederschlag abfiltrirt ist, bekommt man aus dem Filtrat durch neuen Zusatz von Bleiessig einen isabellfarbenen Niederschlag von chinovagerbsaurem Bleioxyd. Dieser wird ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt und letzteres aus der Flüssigkeit durch Erwärmen und Zusatz von überschüssiger Bleizuckerlösung entfernt, wodurch nur wenig von der Säure gefällt wird. Alkohol schlägt hierauf ein Bleisalz nieder, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit dampft man in einer tubulirten Retorte in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne ab. Die Säure stellt so eine durchsichtige bernsteingelbe spröde Masse dar, welche sich leicht zu einem hellen Pulver zerreiben lässt, in Alkohol und Wasser vollkommen löslich, in Aether hingegen unlöslich ist. Die wässerige Lösung wird selbst bei grosser Verdünnung von Eisenchlorid schön dunkelgrün, von den Alkalien unter Sauerstoffaufnahme braun gefärbt. Verdünnte Säuren scheinen im Kochen keine Veränderung zu bewirken; Leimlösung und Brechweinstein geben damit keinen Niederschlag, Silber- und Goldsalze werden davon reducirt.

Hlasiwetz hat mehrere Bleisalze der Chinovagerbsäure analysirt;

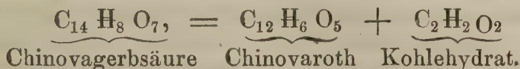
---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 130 ff.

im reinen Zustande ist das Salz wahrscheinlich 2 PbO . $C_{28} H_{16} O_{14}$; häufig enthalten sie basisches Salz beigemengt.

Mit Kupferoxyd geht die Chinovagerbsäure keine Verbindung ein ohne sich zu verändern. Eine Auflösung derselben wird von essigsaurem Kupferoxyd oder von Kupferoxydhydrat sogleich dunkel braungrün gefärbt, starker Alkohol schlägt dann eine schmutziggrüne Verbindung nieder, welche Kupferoxydul und eine neue Säure enthält. Hlasiwetz hat zwei solcher Verbindungen analysirt: $Cu_2O . HO . 2 C_{28} H_{16} O_{18}$ und $Cu_2 O . HO . C_{28} H_{16} O_{18}$.

Hlasiwetz weist darauf hin, dass die Chinovagerbsäure als bestehend aus Chinovaroth und einem Kohlenhydrat betrachtet werden kann:



$$\underbrace{C_{14} H_8 O_7}_{\text{Chinovagerbsäure}}, = \underbrace{C_{12} H_6 O_5}_{\text{Chinovaroth}} + \underbrace{C_2 H_2 O_2}_{\text{Kohlehydrat.}}$$

Wenn Chinovagerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und die noch etwa unzersetzte Säure nebst der überschüssigen Schwefelsäure durch Bleiessig ausgefällt, das Blei im Filtrat durch ein wenig Schwefelsäure entfernt wird, so hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul reducirt. Auch geht der wässerige Auszug der Chinovarinde bei einer Temperatur von 15° C. leicht in Gährung über. Die mit der Chinovagerbsäure isomere Kaffeegerbsäure zeigt diese Reaction nicht, aber so wie die letztere unter Einfluss von Kali sich allmälig höher oxydirt, so oxydirt sich auch das Chinovaroth in den Bleiverbindungen höher. In einer aus alkoholischer Lösung von essigsaurem Blei und Chinovaroth dargestellten und bei 100° C. getrockneten Verbindung hatte die organische Substanz die Zusammensetzung $C_{24}H_9O_{11}$. *Wp.*

Chinovaroth. Dieser Körper vertritt in der sogenannten *China nova* die Stelle des Chinaroths der echten Chinarinden; nach Reichel[1]) ist es auch vielleicht in der rothen China enthalten. Es hat, nach Hlasiwetz[2]), bei 100° C. getrocknet die Formel $C_{12}H_6O_5$.

Das Chinovarothi st in der Rinde fertig gebildet enthalten, vielleicht ein Zersetzungsproduct der Chinovagerbsäure (s. d. Art.). Es bildet sich wie es scheint auch beim Kochen von Lignoin (einer in der Huanocorinde enthaltenen Substanz, $= C_{40}H_{23}NO_{16}$)[3]), beim Kochen mit Alkalien unter Entwickelung von Ammoniak.

Fällt man den wässerigen oder alkoholischen Auszug der China nova mit essigsaurem Blei, so enthält die erste Portion des Niederschlages fast nur Chinovaroth. Man nimmt dieselbe besonders und zerlegt sie unter Wasser mit Schwefelwasserstoff. In die Flüssigkeit geht Chinovagerbsäure nebst anderen Stoffen über, das Chinovaroth bleibt bei dem Schwefelblei, von welchem es durch Auskochen mit Alkohol getrennt wird. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung fällt man es durch viel Wasser in braunrothen Flocken. Zur Darstellung des Chinovaroths kann man die Rinde mit verdünntem Ammoniak extrahiren und den Auszug mit Salzsäure fällen. Der Niederschlag wird zur Entfer-

---

[1]) Dissertation über die Bestandtheile d. Chinarinden. Leipzig 1856. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 130 ff. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 341.

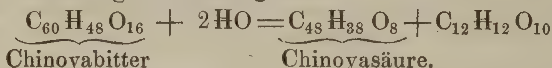
nung von Chinovagerbsäure so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe mit Eisenchlorid sich nicht mehr grün färbt. Alsdann kocht man denselben mit Kalkmilch, bis die abfiltrirte Lauge sich mit Salzsäure nicht mehr trübt. Der Kalk giebt nämlich mit der etwa vorhandenen Chinovasäure eine lösliche, mit dem Chinovaroth hingegen eine in Wasser unlösliche Verbindung; letztere wird nun durch Salzsäure zersetzt, wobei Chinovaroth zurückbleibt. Man löst es in verdünntem Ammoniak, fällt mit Salzsäure, wäscht mit heissem Wasser und löst endlich die noch feuchte Masse in Alkohol auf, wobei nur ein geringer Rückstand bleibt. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird das Chinovaroth durch viel Wasser in zarten rothen Flocken gefällt.

Getrocknet bildet das Chinovaroth fast schwarze glänzende harzähnliche Massen, die ein dunkelrothes Pulver geben. Es ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Eisenchlorid zeigt keine merkliche Veränderung der weingeistigen Lösung, von essigsaurem Blei wird sie vollständig ausgefällt. Beim Erhitzen verbrennt es mit empyreumatischem Geruch ohne Rückstand.

Wp.

Chinovasäure von Hlasiwetz[1]), ein Zersetzungsproduct des Chinovins (der Chinovasäure von Pellétier, S. 1067). Formel = $C_{48}H_{38}O_8$ oder $2\,HO\,.\,C_{48}H_{36}O_6$. Diese Säure scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn in eine alkoholische Lösung des Chinovins Salzsäuregas geleitet wird; das Krystallmehl wird mit schwachem Weingeist abgewaschen und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt.

Die Zersetzung ist hier folgende:



$$\underbrace{C_{60}H_{48}O_{16}}_{\text{Chinovabitter}} + 2\,HO = \underbrace{C_{48}H_{38}O_8}_{\text{Chinovasäure.}} + C_{12}H_{12}O_{10}$$

Nach de Vry[2]) enthält auch das rohe Chinovin freie Chinovasäure, welche beim Behandeln mit Chloroform zurückbleibt und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Die gereinigte Chinovasäure bildet rhombische Krystalle von nahezu regulär sechseckigen Umrissen. Häufig wachsen sie in körnigen Gruppen zusammen. In Wasser sind sie unlöslich und deshalb geschmacklos, in kaltem und selbst in siedendem Alkohol so wie in Aether ziemlich schwer löslich, unlöslich in Chloroform, dagegen lösen sie sich leicht in Ammoniak und fixen ätzenden Alkalien, in kohlensauren unter Entwickelung von Kohlensäure. Diese Lösungen sind intensiv bitter und werden durch Säuren voluminös gallertartig gefällt, die Niederschläge werden indess unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit pulverig.

Die alkoholische Lösung der Chinovasäure polarisirt rechts, sie wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt die Chinovasäure, stösst in höherer Temperatur einen an Weihrauch erinnernden Dampf aus und verbrennt zuletzt mit Flamme ohne Rückstand. Bei der trockenen Destillation liefert sie zuerst ein nach Terpentin riechendes dünnes Oel, später ein bernsteingelbes dickliches Fluidum. Mit Kalk erhitzt giebt sie Metaceton und eine aldehydartige Flüssigkeit. Von Salzsäure und selbst kochender Salpetersäure wird sie fast nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und

---

[1]) Wien. Akad. Ber. Bd. XXXV, S. 503; Chem. Centralbl. 1859, S. 825. — Buchn. N. Repert. 1860, S. 101. — [2]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXVII, p. 255.

durch Wasser wieder gefällt. Mit Phosphorsuperchlorid zusammengerieben oder erwärmt verflüssigt sich die Chinovasäure unter Entwickelung von Salzsäure; bei der Destillation geht dann Phosphoroxychlorid über und der Rückstand schwärzt sich.

Chinovasaures Kali: $2KO.C_{48}H_{36}O_6$ scheidet sich als voluminöse Gallerte ab, wenn eine concentrirte ammoniakalische Lösung mit Kalilauge versetzt oder eine verdünnte Lösung mit Kalilauge concentrirt wird. Sie lässt sich nur durch starkes Pressen reinigen.

Das Natronsalz wird ebenso erhalten.

Chinovasaurer Baryt und Strontian scheiden sich gallertartig ab beim Vermischen von concentrirten Lösungen von Ammoniaksalz mit den entsprechenden Metallchloriden. Das mit salpetersaurem Silber dargestellte Silbersalz ist gegen das Licht äusserst empfindlich. Das Kupfersalz, $2CuO.C_{48}H_{36}O_6 + 6CuO.HO + 10$ Aq., mit schwefelaurem Kupfer gewonnen, ist basisch. *Wp.*

Chinovige Säure. Dieser Körper kommt nach Kawalier[1]), in den Nadeln von *Pinus sylvestris* und in den Blättern von *Thuja occidentalis* (Lebensbaum) vor. Formel: $C_{24}H_{19}O_5$.

Ihren Namen hat sie von ihrer Beziehung zu dem Chinovabitter welches Kawalier $= C_{24}H_{18}O_6$ annimmt.

Um die chinovige Säure darzustellen, kocht man die Blätter mit 40grädigem Alkohol, destillirt den Alkohol im Wasserbade und vermischt den Rückstand mit Wasser. Dadurch wird eine grüne Masse abgeschieden, die der Hauptsache nach ein Gemisch von einer harzartigen Säure mit chinoviger Säure ist. Zur Trennung derselben löst man sie in 40grädigem Alkohol und fällt mit essigsaurem Blei. Der Niederschlag besteht aus cerotinsaurem Bleioxyd, die chinovige Säure bleibt gelöst. Das überschüssige Blei wird durch Schwefelwasserstoff entfernt. Mit dem Schwefelblei schlägt sich zugleich Chlorophyll nieder, so dass die Lösung nunmehr gelb erscheint. Man destillirt den Alkohol ab und löst den halbflüssigen Rückstand in Kalilauge, versetzt mit Chlorcalciumlösung, wodurch ein hellgelber körniger Niederschlag entsteht (die Kalkverbindung eines harzigen Körpers), der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Die ablaufende Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, welche ein schwach gelb gefärbtes Präcipitat hervorbringt, das man durch nochmaliges Lösen in Kalilauge, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure vollkommen weiss erhält.

Kawalier stellte durch Fällen einer Lösung von chinoviger Säure in Kalkwasser mit salpetersaurem Silber ein Silbersalz, $5AgO.C_{24}H_{19}O_5$, dar, das beim Trocknen im Vacuum einen Stich ins Graue annahm und beim Erhitzen schwach verpuffte. *Wp.*

Chinovin s. unter Chinovasäure.

Chinoyl, syn. Chinon.

Chiococcasäure. Zersetzungsproduct der Caincasäure (s. d. Art. Bd. II, 2, S. 652).

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 1853, Bd. XI, S. 344; Bd. XIII, S. 514.

Chiococcin nannte Brandes[1]) einen nach seiner Angabe basischen Körper, den er aus der Caincawurzel darstellte, indem er den wässerigen Auszug mit Kali fällte, den Niederschlag in Schwefelsäure löste, mit Ammoniak fällte, in Weingeist löste und abdampfte. Nach Berzelius ist dieser weisse Körper Caincasäure.

Chiolith nannte R. Hermann[2]) ein dem Kryolith verwandtes, bei Miask am Ural als Gang im Schriftgranit vorkommendes weisses, dichtes, krystallinischkörniges bis blättriges Mineral, welches zuweilen auch undeutliche Krystalle bildet und spaltbar ist. Es ist mehr oder weniger durchscheinend, hat wachsartigen Glasglanz, die Härte = 4,0 und ein specif. Gewicht = 2,72, nach Rammelsberg[3]) = 2,8 bis 2,9. Es ist vor dem Löthrohre sehr leicht schmelzbar, entwickelt im Glasrohre und mit Schwefelsäure Fluor und entspricht nach den Analysen von Hermann und Pearce der Formel $3\,NaF\,.\,2\,Al_2F_3$. Die Krystalle des Chiolith sind, nach N. v. Kokscharow[4]), quadratische. *K.*

Chironia chilensis s. Cachalagua 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 618.

Chitin[5]) (von *χιτων* Panzer) von Odier 1823 in den Flügeln der Käfer entdeckt. Nach Schmidt $C_{17}H_{14}NO_{11}$, nach Städeler $C_{18}H_{15}NO_{12}$. Dieser Körper ist mit Bestimmtheit in den Körperdecken der Gliederthiere und den Anhängen dieses Ueberzugs (Stacheln, Schuppen, Haare), ferner in den Auskleidungen der offenen Körperhöhlen der Arthropoden (Tracheen, Darm) nachgewiesen. Wahrscheinlich ist er aber auch noch bei anderen wirbellosen Thieren vorhanden, sowie vor Kurzem Lücke gezeigt hat, dass die Mutterblasen der Echinococcen aus einer dem Chitin in Eigenschaften und Zusammensetzung mindestens sehr ähnlichen Substanz bestehen.

Die ersten eingehenderen Untersuchungen über Chitin sind von C. Schmidt angestellt.

Am besten stellt man dasselbe dar, indem man die Flügeldecken der Maikäfer mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien auskocht, wobei der Körper stets die Structur der Flügeldecken oder anderer Insectengewebe, aus denen er dargestellt wurde, vollkommen beibehält. So dargestellt, ist das Chitin ein weisser amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether Weingeist und verdünnten Mineralsäuren.

Aufgelöst wird das Chitin durch concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Färbung, in diesen Lösungen bewirkt

---

[1]) Repert. d. Pharm. Bd. XXVII, S. 301; Brandes' Annal. Bd. XXXIV, S. 219. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 188. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 314. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIII, S. 587.

[5]) Odier, Men. de la soc. d'hist. nat. de Paris 1823 T. I, p. 29. — Lassaigne, Compt. rend. T. XVI, p. 1087. — Payen, Compt. rend. T. XVII, p. 227. — Children u. Daniell, Todd's Cyclop. of Anat. Vol. II, p. 882. — C. Schmidt, zur vergleich. Physologie der wirbellosen Thiere, Braunschweig 1845, S. 32 bis 69. — Fremy, Annal. de chim. 1855, T. XLIII, p. 94. — Péligot, Compt. rend. T. XLVII, p. 1034. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 21. — Lücke, Chem. Centralbl. 1860, S. 646. — Leyer u. Köller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 336. — Schlossberger, Versuch einer vergl. Thierchemie 1856, S. 225.

Gerbsäure nach der Neutralisation mit Ammoniak einen Niederschlag. Bei der trockenen Destillation schmilzt es nicht, und hinterlässt eine Kohle von der Form des ursprünglichen Gewebes; trotz seines Stickstoffgehaltes giebt es saure Destillationsproducte.

Das Chitin, das Odier für stickstofffrei gehalten hatte, enthält in 100 Thln.:

	C. Schmidt Melolontha vulgaris			Lehmann	Städeler
Kohlenstoff . . .	46,69	46,7	46,8	46,734	46,32
Wasserstoff . . .	6,69	6,5	6,6	6,594	6,40
Stickstoff . . .	6,33	6,3	6,4	6,493	6,14
Sauerstoff. . .	40,29	40,5	40,2	40,179	41,14.

Eine Analyse Fremy's, der zu Folge das Chitin die Zusammensetzung der Cellulose haben sollte, beruht entweder auf einem Irrthum, oder bezieht sich auf einen Körper, der kein Chitin war.

Nach Schmidt enthält das Chitin vielleicht einen Proteïnkörper $C_8 H_6 NO_5$, und ein Kohlenhydrat, $C_8 H_8 O_8$. Nach Städeler lässt es sich in Ammoniak und ein Kohlenhydrat spalten, von welchen ersteres wohl als secundäres Product auftritt. Behandelt man nämlich Chitin längere Zeit mit verdünnter kochender Schwefelsäure, so wird Ammoniak und Traubenzucker gebildet, und es muss daher das Chitin zu den Glucosiden gestellt werden. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



$$\underbrace{C_{18} H_{15} NO_{12}}_{\text{Chitin}} + 4\ HO = \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_6 H_7 NO_4}_{\text{Lactamid?}}$$

Der Paarling kann statt Lactamid auch Alanin oder Sarkosin sein. Vorläufig lässt es Städeler dahingestellt, in welcher Form der Stickstoff bei der Zersetzung des Chitins ursprünglich austritt.

Die Angabe Péligot's, dass man aus dem Chitin mittelst Kupferoxyd-Ammoniak Cellulose ausziehen könne, fand Städeler bei Chitin aus Flügeldecken der Maikäfer und den Panzern des Flusskrebses und der Garneele nicht bestätigt.

Leyer und Köller erhielten aus Maikäferflügeln und Schlossberger aus Krebsschalen durch längeres Sieden mit Schwefelsäure Leucin und Tyrosin.

Crustaceenchitin, welches Schlossberger ein Jahr lang unter Wasser aufbewahrte, war allmälig erweicht und theilweise in eine schleimige Masse umgewandelt, dabei entwickelte sich ein eigenthümlicher Geruch, der aber ganz verschieden war von dem anderer faulender Gewebesubstanzen. *G.-B.*

Chiviatit untersuchte und benannte C. Rammelsberg[1]) ein Mineral von Chiviato in Peru $2(Pb, Cu_2)S + 3 BiS_3$. Es ist krystallinisch-blättrig, zeigt drei in einer Zone liegende Blätterdurchgänge, von denen einer vorherrscht. Gegen diese Spaltungsfläche ist nach Miller die zweite unter 153°, die dritte unter 133° geneigt. Es ist bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig; das specif. Gewicht ist = 6,920. Das chemische Verhalten vor dem Löthrohre und auf nassem Wege ist das des Nadelerzes (des Patrinit). *K.*

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 320.

Chladnit nannte Shepard ein in Meteorsteinen vorkommendes Mineral, in welchem er 70,41 Proc. Kieselsäure, 28,25 Magnesia, 1,39 Natron fand [1]). Es bildet unvollkommene Krystalle [2]) deren einige bis zu 1 Zoll Durchmesser haben und klinorhombisch sind; es ist vollkommen spaltbar parallel einem Prisma $\infty P = 120^0$, schneeweiss, selten graulich, perlmutterartig glänzend, durchscheinend, sehr zerbrechlich; Härte = 6,0 bis 6,5; specif. Gewicht = 3,116. Vor dem Löthrohre ist der Chladnit leicht mit Lichterscheinung zu weissem Email schmelzbar und giebt mit Borax langsam ein durchscheinendes Glas. Im Meteorstein von Bishopville macht er fast zwei Dritttheile der Masse aus. *K.*

Chloanthit, Weissnickelkies zum Theil, Arseniknickel zum Theil, nannte Breithaupt [3]) die tesseral krystallisirende Verbindung NiAs (nach den Analysen von Booth [4]) des von Riechelsdorf in Hessen, von Sartorius von Waltershausen [5]) von demselben Fundorte, von Rammelsberg [6]) des von Allemont in der Dauphiné, von Bull [7]) des von Schneeberg und Riechelsdorf in Hessen, von F. Marian [8]) des von Joachimsthal in Böhmen, wobei wechselnde Mengen von Eisen und Kobalt einen Theil des Nickels vertreten), welche Hexaëder mit Octaëder und auch untergeordnet die Flächen des Rhombendodekaëders und Leucitoëders darstellt, ausserdem derb, krystallinischkörnig bis dicht oder stenglig bis fasrig vorkommt. Von Spaltungsflächen zeigen sich Spuren, während der Bruch uneben bis eben ist. Zinnweiss, grau und schwärzlich anlaufend, metallisch glänzend, undurchsichtig; Härte = 5,5; specif. Gewicht = 6,4 bis 6,7. Im Kolben erhitzt giebt der Chloanthit ein Sublimat von Arsen, wird kupferroth; im Glasrohre giebt er Arsen und arsenige Säure; vor dem Löthrohre auf Kohle ist er leicht schmelzbar, raucht stark, bleibt lange glühend, umgiebt sich mit Krystallen von arseniger Säure und giebt endlich ein sprödes Metallkorn. *K.*

Chlor, Chlorine, Chlorgas. Oxydirte, oxygenirte, delphlogistisirte Salzsäure, Salzsäuresuperoxydul, Muriumoxyd, Bleichsäure [9]). Formel: Ɛl. Aequivalent: 35,5.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei Gelegenheit der Untersuchung des Braunsteins entdeckt. Er hatte denselben mit Salzsäure behandelt und ein grünes erwärmtem Königswasser ähnlich riechendes Gas erhalten, welches er für durch Braunstein ihres Phlogistons beraubte Salzsäure hielt und dem zu Folge dephlogistisirte Salz-

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 826. — [2]) Ebendas. 1847 und 1848, S. 1314. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 184. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXXII, S. 395. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 94. — [6]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 718. — [7]) G. Rose, krystallo-chemisches Mineralsystem S. 52. — [8]) Sillim. Americ. Journ. T. XXV, p. 413.

[9]) Literatur: Scheele, Opusc. T. I, p. 247. — Berthollet, Mém. de l'acad. des scienc. à Paris 1785, p. 276; Gilbert. Annal. Bd. XLII, S. 299. — Humphry Davy, Schweigg. Journ. Bd. III, S. 79, 93, 95, 205, 256; Gilb. Annal. Bd. XXXV, S. 460; Bd. XXXVI, S. 188; Bd. XXXIX, S. 3; Bd. XLIII; S. 90; Bd. XLV, S. 117. — Gay-Lussac et Thénard, Récherches physico-chemiques T. II, p. 93; Gilb. Annal. Bd. XXXV, S. 8. — Gay-Lussac, Annal. de Chim. T. XCI. p. 96; Schweigg. Journ. Bd. XIV, S. 79. — Berzelius, Gilb. Annal. Bd. XXXVII, S. 458; Bd. XXXVIII, S. 217 u. 227; Bd. XLII, S. 288 u. 299.

säure nannte. Die hauptsächlichsten Eigenschaften dieses neuen Körpers, so wie auch die seine Abscheidung bedingenden Umstände wurden schon von ihm richtig erkannt.

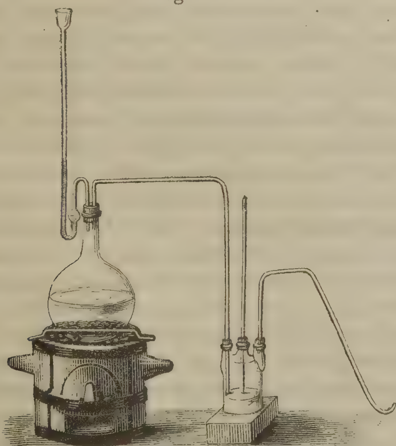
Die antiphlogistische Theorie änderte den obigen Namen in oxygenirte Salzsäure um, und man hielt das Chlor lange Zeit für bestehend aus dem unbekannten Radical Murium und Sauerstoff, eine Ansicht, welcher in der neueren Zeit Schönbein sich wieder zuzuneigen scheint (s. unter Superoxyde Bd. VIII, S. 443).

1809 sprachen sich zuerst Gay-Lussac und Thénard dafür aus, dass man es als einen einfachen Körper betrachten könne. H. Davy, ungefähr zu gleicher Zeit mit Untersuchungen über seine Natur beschäftigt, erklärte diese Ansicht entschieden für die richtigere, führte sie vollständig durch und nannte das Element Chlorine (von χλωρὸς, grüngelb), was später zu Chlor abgekürzt wurde [1]).

Das Chlor kommt in der Natur nur in Verbindungen, namentlich mit Metallen, aber sehr verbreitet vor, am häufigsten als Chlornatrium (Kochsalz).

Aus dem Chlornatrium erhält man das Chlorgas, indem man ein Gemenge von 4 Thln. Kochsalz und 3 Thln. zerriebenem Braunstein in einem Gasentwickelungsapparat mit 8 Thln. Schwefelsäure, die mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, übergiesst. Der Entwickelungsapparat muss etwas geräumig sein und anfangs nur gelinde erwärmt werden, weil die Masse leicht schäumt und übersteigt. Das Chlorgas muss über einer gesättigten Kochsalzlösung oder über warmem Wasser aufgesammelt werden, weil es von kaltem Wasser so wie noch rascher von Quecksilber absorbirt wird. Trockenes Chlorgas kann man nur erhalten, indem man das Gas durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr und aus diesem in eine mit Luft gefüllte trockne etwas enghalsige Flasche vermittelst einer bis auf den Boden reichenden Gasröhre leitet, so dass das schwerere Chlorgas, in dem Maasse als es sich ansammelt, die leichtere Luft aus der Flasche verdrängt. Doch erhält man es hierbei stets mehr oder weniger mit Luft gemengt, wenn man nicht einen sehr grossen Ueberschuss von Chlorgas durch die Flasche leitet. Zu exacten Untersuchungen ist es nur dadurch trocken und rein zu erhalten, dass man die mit Wasser gesperrte Aufsammlungsglocke, die mit einem Hahn versehen sein muss, durch eine dazwischen luftdicht angebrachte ziemlich lange Chlorcalciumröhre mit einem Gefäss in Verbindung setzt, welches luftleer gepumpt worden ist, und in welches man dann durch allmäliges Oeffnen der Hähne das

Fig. 24.

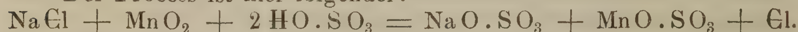


[1]) Kopp's Geschichte, Bd. III, S. 356.

Gas langsam eintreten lässt. Häufig ist es auch nöthig, das Chlor von jeder Spur von etwa mitfolgendem Chlorwasserstoffsäuregas befreit zu erhalten; man leitet es dann vor seiner Anwendung in möglichst kleinen Blasen durch eine mit Wasser gefüllte Flasche oder durch eine mit feuchtem Chlorkalk angefüllte Röhre.

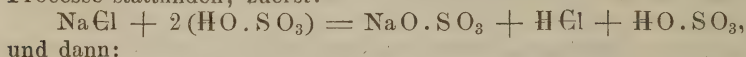
Die umstehende Fig. 24 (s. S. 1077) zeigt einen Chlorentwickelungs-Apparat, mit einem Waschgefäss. Der Entwickelungskolben ist mit einer Eingussröhre versehen, die zugleich als Sicherheitsrohr dienen kann, indessen hier nicht unumgänglich nöthig ist. Die mit Kautschuk verbundene Ableitungsröhre wird bis auf den Boden der das Waschwasser enthaltenden Wulf'sche Flasche geführt, und entweicht durch das Ableitungsrohr des dritten Tubulus.

Der Process ist hier folgender:



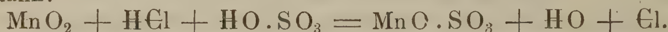
$$NaCl + MnO_2 + 2\,HO.SO_3 = NaO.SO_3 + MnO.SO_3 + Cl.$$

Oder man kann annehmen, dass hier zwei auf einander folgende Processe stattfinden; zuerst:



$$NaCl + 2(HO.SO_3) = NaO.SO_3 + HCl + HO.SO_3,$$

und dann:



$$MnO_2 + HCl + HO.SO_3 = MnO.SO_3 + HO + Cl.$$

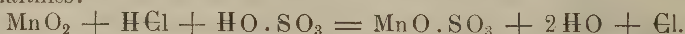
Man wird stets mehr als die berechnete Menge Braunstein nehmen müssen, da selbst die besten käuflichen Sorten nicht reines Superoxyd sind, die geringeren Sorten zum Theil aus Manganoxydhydrat bestehen. Ueberdies ist ein solcher Ueberschuss nicht verloren, da nur der an dem Process Antheil nehmende gelöst wird. Ebenso ist es zur Beförderung der leichteren Zersetzung nöthig, so viel Schwefelsäure anzuwenden um die Bildung von saurem schwefelsauren Natron zu bewirken.

Aus Chlorwasserstoffsäure erhält man Chlorgas, wenn man in einem Entwickelungsapparat 1 Thl. gröblich gepulverten Braunstein mit etwa 6 Thln. schwach rauchender Salzsäure erwärmt. Die Zersetzung ist hier folgende:



$$MnO_2 + 2\,HCl = MnCl + Cl + 2\,HO.$$

Die sich beim Uebergiessen des Braunsteins mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder mit Salzsäure zuerst bildende braune Lösung enthält wohl Manganperchlorid, $MnCl_2$; dieses zerfällt leicht, besonders in der Wärme, in Manganchlorür und Chlor, und die Lösung entfärbt sich in dem Maasse als Chlor frei wird, zuletzt erhält man eine von dem Eisenoxyd des käuflichen Braunsteins gelbe Flüssigkeit. Man erhält mit Salzsäure nur die Hälfte des Chlors derselben. Man kann aber den ganzen Chlorgehalt erhalten, wenn man statt des zweiten Aequivalents Salzsäure 1 Aeq. Schwefelsäure nimmt. 1 Thl. Braunstein, 2 Thle. Salzsäure von 1,13 bis 1,14 specif. Gewicht und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure mit gleichviel Wasser verdünnt, ist das beste Verhältniss:



$$MnO_2 + HCl + HO.SO_3 = MnO.SO_3 + 2\,HO + Cl.$$

Mohr[1]) füllt bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure einen Kolben bis in den Hals hinein mit Braunstein in erbsengrossen Stücken und giesst alsdann auf 1 Pfd. desselben etwa 2 bis 3 Unzen concentrirter Salzsäure. Die Gasentwickelung beginnt schon in der Kälte und geht bei ganz gelinder Wärme sehr regelmässig fort. Man hat hier kein Uebertseigen zu fürchten, auch ist ein Abdunsten

---

[1]) Comentar. zur preussischen Pharm. Braunschweig 1850, S. 98.

von Salzsäure nicht möglich, da dieselbe beim Hindurchstreichen durch den Braunstein Gelegenheit genug hat, sich in Chlor zu verwandeln. Ferner hat man für das Gefäss nichts zu fürchten. Ist die Gasentwickelung zu Ende, so stürzt man den Kolben über einem engen Glastrichter um, lässt, ohne den Braunstein auszuschütten, ablaufen, und bewahrt ihn dann so bis zum ferneren Gebrauche auf.

Zur Darstellung des Chlors besonders im Grossen werwendet man jetzt hauptsächlich Braunstein und Salzsäure (s. Chlorkalk); doch sind noch einige andere Methoden angegeben worden. Nach Oxland[1]) entwickelt man Salzsäuregas aus Kochsalz mit Schwefelsäure, trocknet dasselbe, indem man es durch ein mit Ziegelsteinen gefülltes Gefäss leitet, über welche beständig concentrirte Schwefelsäure fliesst, und lässt dann 1 Vol. des trockenen Gases, mit 2 Vol. atmosphärischer Luft gemischt, durch ein glühendes Rohr streichen, wo sich Chlor und Wasser bildet, worauf man die Gase durch Wasser leitet, welches die nicht zersetzte Salzsäure zurückhält.

Dunlop[2]) zersetzt ein Gemisch von Natronsalpeter und Kochsalz mit Schwefelsäure, wobei sich Chlorgas und salpetrige Säure bildet (s. Bd. VIII, S. 33).

Schaffhäutl beobachtete die Entwickelung von Chlor beim Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Chlornatrium unter Zutritt der Luft. Hier oxydirt sich das Chlornatrium auf Kosten des Eisenoxyds; es entsteht zuerst Eisenoxydul und etwas schwefelsaures Natron. Dann tritt ein Stillstand ein, der erst durch stärkere Hitze wieder gehoben wird, wobei sich unter erneuerter Chlorentwickelung eine andere Portion schwefelsaures Natron und metallisches Eisen bildet, welches letztere jedoch in dem Maasse, als es entsteht, unter dem Zutritt der Luft wieder in Eisenoxyd übergeht.

Nach Maumené erhält man ein Gemisch von Chlor und Stickgas durch Erhitzen eines Gemenges von 75 Thln. salpetersaurem Ammoniak, 25 Thln. Salmiak und 400 Thln. Quarzsand: $2\,(NH_4O\,.\,NO_5) + NH_4Cl = 3\,N + Cl + 12\,HO$. Der Zusatz von Sand ist nöthig, um eine Explosion zu verhüten.

Das Chlorgas ist ein grünlich gelbes schweres Gas von sehr heftigem erstickenden Geruch. Sein specif. Gewicht ist nach Gay-Lussac und Thénard 2,47, nach Bunsen 2,4482, 1 Liter = 3,170 Grm. Durch starke Abkühlung oder bei 15° C. durch einen Druck von 4 Atmosphären (6 Atmosphären bei 0° und 8½ Atmosphären bei 12,5° C. Niemann) condensirt sich das Chlor zu einem dünnen gelben mit Wasser nicht mischbarem Liquidum von 1,33 specif. Gewicht. Dies wird bei — 18° C. nicht fest und leitet den galvanischen Strom nicht.

Das flüssige Chlor lässt sich, nach Faraday[3]), leicht darstellen, wenn man ein unten zugeschmolzenes, unter 0° abgekühltes Glasrohr bis zu etwa ⅔ mit stark ausgepresstem Chlorhydrat (s. S. 1082) füllt; man drückt es möglichst stark zusammen und schmilzt dann das andere Ende der Röhre vor der Lampe zu. Stellt man ein solches Rohr in 35° C. warmes Wasser, so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und Chlor, welches letztere, da es nicht entweichen kann, sich zum gelben Liquidum condensirt und in dem Wasser untersinkt. Wird die Operation in einem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 192. — [2]) Gmelin's Handb. 5. Aufl. Bd. I, S. 728. — [3]) Schweigg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 116 u. 301.

gebogenen Glasrohr vorgenommen, so kann man durch starkes Abkühlen des leeren Schenkels das flüssige Chlor leicht durch Destillation von dem Wasser trennen. Schmilzt man nach Niemann[1]) rauchende Salzsäure mit Mangansuperoxyd in einer solchen Röhre ein, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Braunstein und Säure eine gelbe Schicht, welche beim Erkalten des leeren Schenkels in denselben überdestillirt werden kann. Mohr[2]) empfiehlt, in den längeren Schenkel einer gebogenen Röhre ein Gemenge von geschmolzenem zweifach-schwefelsauren Kali, getrocknetem Kochsalz und Mangansuperoxyd, und darüber eine $1^1/_2$ Zoll hohe Schicht Chlorcalcium zu bringen, alsdann den kurzen Schenkel zuzuschmelzen. Beim Erwärmen des Gemenges destillirt flüssiges Chlor über.

Zu diesen Operationen muss man starke und gut gekühlte Röhren nehmen, die man nach dem Zuschmelzen nur sehr langsam erkalten lassen darf, weil sie sonst leicht explodiren. Zuweilen explodiren sie erst nach Jahren ohne äussere Veranlassung. Dies kann seinen Grund darin haben, dass das Chlor unter dem Einfluss des Lichtes allmälig Wasser zersetzt und Sauerstoff entwickelt, daher man jedenfalls solche Röhren im Dunkeln aufbewahren muss.

Das Chlor kann mit allen einfachen Stoffen, das Fluor ausgenommen, verbunden werden. Mit den meisten, namentlich mit vielen Metallen vereinigt es sich unmittelbar, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und häufig unter Feuererscheinung (s. Chloride). Phosphor, Arsen, Antimon, Kalium, Zink, Zinn im vertheilten pulverförmigen oder blättrigen Zustande in Chlorgas gebracht, entzünden sich darin. In den meisten Fällen übertrifft es den Sauerstoff an Affinität, bei niedrigen Temperaturgraden ist sie gegen gewisse Körper nur sehr schwach. Aus den Versuchen von Davy und Mareska[3]) ergiebt sich, dass selbst Kalium und Natrium in Chlor bei — 80° C. ihren metallischen Glanz behalten. Antimon bleibt im flüssigen Chlor bei — 90° C. unverändert und letzteres lässt sich sogar ohne Eintreten einer Reaction darüber abdestilliren. Dagegen wirkt flüssiges Chlor in starker Kälte auf Phosphor und Arsen ein, dasselbe gilt vom gasförmigen Ammoniak, Schwefel, Jod und Brom, wenn sie bei — 90° C. mit Chlor zusammentreffen.

Alle stärkeren basischen Oxyde in Wasser aufgelöst oder darin vertheilt, werden durch Chlorgas zersetzt, entweder durch Bildung eines Chlorides und eines Superoxydes oder unter Bildung eines Chlorides und einer Oxydationsstufe des Chlors. Aus sämmtlichen Alkalien und alkalischen Erden scheidet das Chlorgas in der Glühhitze den Sauerstoff aus und verwandelt sie in Chloride; Eisenoxydul, Manganoxydul, Wolframoxyd etc. in Chlorgas geglüht zerfallen in Chlorür und eine höhere Oxydationsstufe; diejenigen Oxyde die beim Glühen für sich in Chlorgas nicht oder schwierig den Sauerstoff verlieren, wie die Erden, die Kieselsäure, Borsäure, Titansäure etc., werden dadurch leicht in Chloride verwandelt, wenn ihnen Kohle beigemischt wird. Das Chlor zersetzt alle Brom-, Jod- und Schwefelmetalle, theils schon bei gewöhnlicher, theils erst in höherer Temperatur. Mit freiem Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff vereinigt sich das Chlor nicht direct.

---

[1]) Brandes Archiv Bd. XXXVI, S. 18. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 162. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 160.

Es verändert Kohlenstoff nicht, und zerstört daher nicht die damit (Tusche) hervorgebrachten Schriftzüge; es kann das Verbrennen von Kohle oder kohlehaltigen Körpern nicht unterhalten, und ist ohne Wirkung auf weissglühende Kohle; ein Licht verlischt darin, die alsdann an dem Docht aufsteigende Rauchsäule lässt sich an der Luft wieder entzünden und brennt mit trüber stark russender Flamme.

Das Chlor hat eine ausgezeichnete Affinität zum Wasserstoff. Chlor und Wasserstoff vereinigen sich unmittelbar, im Tageslicht allmälig, im directen Sonnenlicht augenblicklich und unter Feuererscheinung, nach Bunsen findet bei einem ganz luftfreien Gemenge genau gleicher Vol. Chlor und Wasserstoff die Verbindung auch im Tageslicht unter Explosion statt. Nach Draper[1]) kann Chlor, welches längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt war, sich schon im Dunklen mit Wasserstoff verbinden, eine Angabe, welcher indessen Bunsen und Roscoe[2]) widersprechen. Die meisten Wasserstoffverbindungen zersetzt Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur; selbst das Wasser wird davon im Sonnenlicht zersetzt unter Abscheidung des Sauerstoffs, oder bei Gegenwart eines oxydirbaren Körpers auch ohne Lichteinwirkung ($SO_2 + HO + Cl = SO_3 + HCl$). Auf diesem Umstande beruht seine zerstörende Wirkung auf die meisten organischen Stoffe bei Gegenwart von Wasser, seine Eigenschaft, die gefärbten Stoffe zu bleichen (ganz trockenes Chlor auf ganz trockene mit Pflanzenfarben gefärbte Stoffe im Dunkeln wirkend, bleicht sehr langsam, schneller im Licht[3]), die riechenden Ausdünstungen von faulenden organischen Substanzen und die Miasmen zu zerstören. Es beruht darauf seine Wirkung auf die Respirationsorgane; in geringer Menge eingeathmet, bewirkt es Husten, Abstumpfung der Geruchsnerven und die Symptome des Catarrhs, in grösseren Mengen kann es Blutspeien und augenblickliche Erstickung bewirken. Das Einathmen von Chlorgas bei seiner Darstellung und bei Versuchen damit ist daher sorgfältig zu vermeiden. Die Entwickelungsapparate müssen vollkommen dicht schliessen, was man am besten durch an die Verbindungsstellen gehaltenes Ammoniak erkennt; sie können in vielen Fällen so eingerichtet werden, dass der Ueberschuss von sich entwickelndem Chlor in eine grosse etwas Kalilauge oder Kalkmilch enthaltende Flasche, oder unter die Feuerung eines geheizten Ofens geleitet werden kann. Gegen die Wirkungen von eingeathmetem Chlor ist das Einathmen des Dampfes von heissem Wasser, Chamillenthee u. dergl. und besonders des Alkoholdampfes, neuerdings von Bolley das Einathmen von Anilin empfohlen. Ammoniak ist hier nicht zweckmässig, es vermehrt nur die Reizung. Um sich vor dem Einathmen von Chlorgas zu schützen, kann man einen mit Weingeist befeuchteten Schwamm vor Mund und Nase binden.

Wirkt das Chlor auf organische Substanzen, so kann es sich mit denselben entweder direct vereinigen, oder es entzieht denselben Wasserstoff, ohne in die neue Verbindung mit einzutreten, oder es wirkt substituirend, indem es den Verbindungen Wasserstoff entzieht, Chlorwasserstoffsäure bildet und in äquivalenter Menge für den ausgeschiedenen Wasserstoff in die Verbindung eintritt. Essigsäure, $C_4H_3O_3$, wird zu Chloressigsäure, $C_4H_2ClO_3$, Trichloressigsäure, $C_4Cl_3O_3$, u. s. w.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 103. — [2]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 481; Jahresber. 1857, S. 46. — [3]) Wilson, Rép. d. chim. appliqué T. I, p. 465.

Sind Wasser und Alkalien zugegen, so wirkt das Chlor nicht nur substituirend, sondern unter Zersetzung des Wassers und Bildung von Salzsäure auch oxydirend. So giebt Bittermandelöl mit trockenem Chlor Benzoylchlorür, mit feuchtem Chlor aber Benzoësäure.

Chlor und Wasser. Das Chlorgas verbindet sich schon etwas über 0° C. mit wenig Wasser zu einer festen Masse. Wird gesättigtes Chlorwasser ungefähr bis zu + 1° C. abgekühlt, so scheidet sich Chlorhydrat[1]), Cl + 10 HO, vielleicht HO Cl + 9 HO, in kleinen gelben Krystallen ab, wie es scheint als rhombische Octaëder. Man erhält es am besten, indem man in eine geräumige Flasche einige Unzen Wasser giesst, diese in Eis von 0° C. stellt und Chlorgas hinein leitet, bis das Wasser in ein dickes gelbes krystallinisches Magma verwandelt ist, aus dem man das überschüssige Wasser durch starkes Pressen zwischen dicken Lagen von 0° C. kaltem Papier entfernt. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich allmälig in Wasser und abdunstendes Chlorgas, schon bei gelindem Erwärmen entweicht Chlorgas unter Aufbrausen. In einem geschlossenen Gefässe erhält man flüssiges Chlor und Wasser (s. oben); nimmt das Gefäss die gewöhnliche Temperatur wieder an, so regenerirt sich das Chlorhydrat. In einem mit Chlorgas gefüllten verschlossenen Gefäss sublimirt es in gelben Prismen, wenn man die obere Hälfte des Gefässes längere Zeit unter 0° C. abgekühlt erhält.

In einer zugeschmolzenen Röhre erhält es sich, nach Wöhler[2]), selbst bei Sommertemperatur grossentheils unzersetzt, weil unter dem erhöhten Druck des durch theilweise Zersetzung des Chlorhydrats frei gewordenen Chlorgases das übrige Chlorhydrat noch bei einer Temperatur bestehen kann, bei welcher es unter niedrigerem Druck sich zerlegt in Wasser und flüssiges Chlor; bei mittlerer Temperatur vereinigt sich das liquide Chlor allmälig mit dem Wasser zu krystallisirtem Hydrat (Wöhler).

Durch Einleiten von Chlorgas in Wasser bis zur Sättigung erhält man das sogenannte Chlorwasser, Bleichwasser, *Aqua chlorata* s. *oxymuriatica*. 1 Vol. Wasser absorbirt bei gewöhnlichem Druck:

Temperatur	nach Pelouze[3])	nach Gay-Lussac[3])	Temperatur	nach Pelouze	nach Gay-Lussac.
0° C.	1,75 bis 1,80	1,43	30° C.	2,00 bis 2,10	—
+ 6,5	— —	2,08	35	— —	1,61
8	— —	3,04	40	1,55 „ 1,60	—
10	2,75 —	3,00	50	1,15 „ 1,20	1,19
12	2,55 —	—	70	0,60 „ 0,65	0,71
17	— —	2,37	100	— —	0,15

Bei 10° C. nimmt somit Wasser die grösste Menge Chlorgas auf, 2,75 bis 3,0 Vol.; man stellt das Chlorwasser also am besten bei dieser Temperatur dar. Man leitet das gewaschene Chlorgas entweder durch mehrere mit Wasser theilweise gefüllte Flaschen, oder vertheilt, nach Mohr[4]), das mit Chlor zu sättigende Wasser in zwei bis drei mit gläsernen Stöpseln versehenen Flaschen von weissem Glase, von denen jede nur zu einem Dritttheil oder zur Hälfte damit gefüllt wird. Diese Flaschen stellt man

---

[1]) Faraday, Quart. Journ. of Sc. V. XV, p. 71; Kastn. Arch. Bd. I, S. 89. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 374. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 203 u. 204. — [4]) Commentar z. preuss. Pharm. Bd. II, S. 101. 1850.

offen und gerade hin und leitet das Gas abwechselnd in dieselben, bis der Raum über dem Wasser vom Gase grünlich gefärbt erscheint, schüttelt alsdann das Wasser mit dem Gase tüchtig durch, indem man von Zeit zu Zeit den Stöpsel lüftet um Luft eindringen zu lassen. Die Absorption ist beim dritten und vierten Schütteln stärker als zuerst, weil nun Chlorgas und Wasser luftfreier sind; gegen Ende nimmt sie wieder ab. Findet keine Absorption mehr statt, so hört man mit dem Einleiten des Gases auf. Auf ein Pfund destillirtes Wasser reicht 1 bis $1^1/_2$ Unzen concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Braunstein hin. Man kann auch die Absorption in der Weise bewerkstelligen, dass man mehrere Glasretorten so mit frisch ausgekochtem erkaltetem Wasser vollfüllt, dass es bis etwa in die halbe Höhe des Halses zu stehen kommt. Man legt die Retorte alsdann verkehrt mit der Wölbung auf einen Strohkranz, so dass Bauch und Hals nach oben gerichtet stehen. Am besten nimmt man tubulirte Retorten und lässt alsdann das fertige Chlorwasser, indem man den Stöpsel nach Bedarf lüftet, langsam aus dem Halse ausfliessen. Bei untubulirten Retorten muss beim Ausgiessen sehr vorsichtig verfahren werden, wenn man nicht durch die heftige durch eindringende Luft bewirkte Erschütterung das Entweichen von Chlorgas veranlassen will.

Das Chlorwasser hat die grünlich gelbe Farbe und den erstickenden Geruch des Chlorgases. Es hat einen eigenen herben Geschmack und muss Lackmuspapier bleichen, ohne es vorher zu röthen. Bei 10^0 bis 12^0 C. gesättigt, kann es 2,6 bis 2,7 Volumprocente Chlor enthalten, meist hält es jedoch nur 1,66 bis 2 Volumprocente (2,5 bis 3,0 Gran in der Unze). Von starkem Chlorwasser dunstet beständig viel Chlorgas ab, bei einem Gehalte von 2 Gran in der Unze ist die Abdunstung unbedeutend. Beim Kochen verliert es alles Gas. Das Licht bewirkt, dass das Chlor das Wasser zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Entwickelung von Sauerstoffgas. Im Sonnenschein geht dies rasch, im zerstreuten Tageslicht nur langsam vor sich. Sobald das Wasser eine gewisse Menge Säure enthält, scheint die Zersetzung aufzuhören. Unter stärkerem Druck soll das Chlor das Wasser nicht zersetzen.

Das Chlorwasser wird als Medicament gebraucht. Es muss zu diesem Behufe hinreichend gesättigt sein, der Arzt kann dann die erforderliche Verdünnung vorschreiben. Der Gehalt des Chlorwassers an Chlor wird wie beim Chlorkalk bestimmt (Chlorimetrie). Zur Entdeckung der Salzsäure im Chlorwasser schüttelt man dasselbe mit Quecksilber so lange, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist, filtrirt und prüft das Filtrat mit Lackmuspapier, das bei Gegenwart von Salzsäure roth wird. Schüttelt man mit Quecksilberchlorür, so entsteht Quecksilberchlorid, und die saure Reaction der Lösung verschwindet auf Zusatz von Chlornatrium wenn nicht Salzsäure zugegen ist. Das Chlorwasser muss im Dunkeln im Keller in mit Glasstöpseln (Korkstöpsel würden angegriffen werden und Salzsäure bilden) versehenen wohlschliessenden Flaschen, die man umgekehrt auf die Stöpsel stellt, aufbewahrt werden. Vor dem Lichte nicht geschützt, in schlecht schliessenden Flaschen oder in solchen mit Korkstöpseln, verliert es bald einen grossen Theil seines Chlorgehalts und wird sauer. Bei seinem Gebrauche darf es nicht in Vermischung mit Extracten, Syrupen, Decocten und dergleichen gegeben werden, weil das Chlor sogleich die

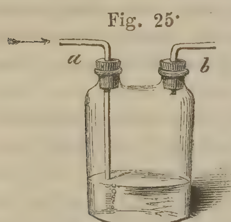
Pflanzenstoffe zersetzt, sich in Salzsäure verwandelt und dadurch seine Wirksamkeit verliert.

Das Chlor findet ausser zur Darstellung von Verbindungen sowohl zur Zerstörung von üblen Gerüchen (s. unter Desinfection), so wie zum Einathmen bei Erstickungsfällen Anwendung.

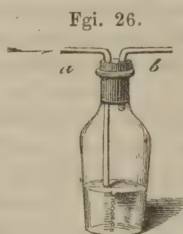
Das Einbringen von Chlorgas in die Brusthöhle kann natürlich nur bei solchen Erstickungsfällen zweckmässig sein, welche durch Einathmen von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium herrühren, wie es bei den in Kloaken Verunglückten immer der Fall ist. Findet bei diesen noch ein schwaches Athmungsvermögen statt, so bringt man ein in Chlorkalklösung getauchtes und mit Essig besprengtes Tuch unter die Nase des Erstickten. Oder ein Stückchen Chlorkalk wird in ein mit Essig getränktes leinenes Tuch gewickelt und auf gleiche Weise angewendet.

Hat das Athmen bereits aufgehört, so bedient man sich des folgenden Apparates. In die Flasche Fig. 25 oder 26 bringt man etwas Chlorkalklösung mit Salzsäure vermischt. Indem man ein wenig Luft durch die bis nahe auf den Boden der Flasche reichende Röhre *a* einbläst, erhält man in der Flasche eine schwache Chloratmosphäre. Zwischen die Lippen des Erstickten bringt man jetzt die rechtwinklig gebogene Röhre *b*. Durch Einblasen bei *a* kann man nun das Chlor mit einiger Gewalt in die Brusthöhle des Verunglückten bringen. Sobald das Athmungsvermögen hergestellt ist, muss die Anwendung des Chlors anderen Belebungsmitteln weichen. *(Wr.) Hl.*

Fig. 25.



Fgi. 26.



Chlor, Erkennung und Bestimmung. Das freie Chlor ist leicht an seinen physikalischen Eigenschaften zu erkennen, an der Zerstörung von Farben u. s. w. Trifft Schwefelwasserstoff mit Chlor zusammen, so scheidet sich unter Bildung von Salzsäure Schwefel ab. Essigsaures Bleioxyd bildet mit freiem Chlor Chlorblei und Bleisuperoxyd. Schwefelcyankalium und eine Eisenoxydullösung werden durch freies Chlor geröthet. Bringt man in eine Flüssigkeit (salpetersäurefreie), welche freies Chlor enthält, Jodkalium und Stärkekleister, so färbt sich letzterer durch das freiwerdende Jod blau ($KI + Cl = KCl + I$). Ein mit Stärkekleister und Jodkalium bestrichenes Papier dient auch zur Entdeckung des gasförmigen Chlors. Die Reaction ist sehr empfindlich, indessen muss bemerkt werden, dass überschüssiges Chlor die entstandene blaue Farbe wieder zerstört. In einer Flüssigkeit, die freies Chlor enthält, bringt salpetersaures Silber einen Niederschlag von Chlorsilber hervor und chlorsaures Silberoxyd bleibt in Lösung [1]).

In den Chloriden erkennt man das Chlor im Allgemeinen an dem weissen wie geronnen aussehenden Niederschlag, den ihre mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit salpetersaurem Silber giebt; bei sehr geringen Mengen erscheint die Reaction aber nur als eine Trübung oder ein Opalisiren der Flüssigkeit. Dieser Niederschlag ist Chlor-

[1]) Weltzien, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 43.

silber, $AgCl$, er ist in Wasser und allen verdünnten Säuren unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak; und wird auch von concentrirter Salzsäure, von Chlornatrium, salpetersaurem Natron (s. Bd. VII, S. 908), unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium und pyrophosphorsaurem Natron gelöst; am Licht wird er bläulich, zuletzt schwarz. Er ist ohne Zersetzung schmelzbar.

Die Brom- und Jodverbindungen werden durch das Silbersalz eben so vollständig gefällt, wie die Chlorüre, und können damit verwechselt werden. Allein der Niederschlag von Brom- und Jodsilber hat einen schwachen Stich ins Gelbe, Bromsilber ist nur in concentrirtem Ammoniak löslich, und Jodsilber ist selbst darin so wenig löslich, dass sich dadurch Chlor- und Jodsilber von einander scheiden lassen. Eine Auflösung von Chlorsilber in überschüssigem Ammoniak fällt aus den Jodüren Jodsilber, sie fällt aber nicht die Chlorüre. Brom- und Jodsilber unterscheiden sich ausserdem dadurch von Chlorsilber, dass sie mit Salzsäure übergossen in weisses Chlorsilber verwandelt werden unter Bildung von flüssiger Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Wird zu dieser dann wenig Chlorwasser gemischt, so färbt sie sich gelb, rothgelb oder braun durch Abscheidung von Brom oder Jod, die leicht zu erkennen sind.

Auch die in Wasser gelösten einfachen Cyanüre geben mit Silberlösung einen dem Chlorsilber sehr ähnlichen, in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Cyansilber. Er bildet mit Salzsäure Blausäure und giebt beim Glühen metallisches Silber. Die Fluorverbindungen dagegen werden durch Silberlösung nicht gefällt.

Zum Nachweis der Chloride bedient man sich noch des salpetersauren Quecksilberoxyduls und essigsauren Bleioxyds. Ersteres erzeugt in den Lösungen der Chloride einen weissen, in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich in Chlorwasser löst und durch Ammoniak schwarz wird. Bleisalz fällt aus nicht zu verdünnter Lösung weisses Chlorblei, welches sich in vielem Wasser leichter beim Kochen löst, und durch Ammoniak nicht verändert wird.

Neben Chlorblei und Quecksilberchlorür erkennt man Chlorsilber durch Behandlung des Niederschlags mit Ammoniak, wodurch nur letzteres gelöst wird, und beim Ansäuren der Lösung wieder herausfällt.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entwickeln die meisten Chlormetalle Chlorwasserstoffsäure. Ausgenommen sind die Chloride von Zinn, Quecksilber, Silber und Blei.

Die Chloride der Metalloide (die des Selens, Tellurs, Arsens und Antimons mit inbegriffen) zersetzen sich mit Wasser meistens unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure.

Die zersetzbaren Chloride mit chromsaurem Kali und Vitriolöl erwärmt entwickeln ein tief braunrothes Gas (Chlorchromsäure), das sich in einer Vorlage zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit verdichtet.

Die in Wasser oder Säuren unlöslichen Chlorverbindungen werden durch Glühen mit einem Ueberschuss von trockenem kohlensauren Natron zersetzt unter Bildung von Chlornatrium, welches in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure gesättigt und durch Silbersalz gefällt wird. Oder sie werden zersetzt durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, wobei sich Chlorwasserstoff oder Chlorammonium bildet.

In den Salzen der Sauerstoffsäuren des Chlors entdeckt man

seine Gegenwart, nachdem man sie durch Glühen in Chlorüre verwandelt hat.

Wird in eine mit Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle eine chlorhaltige Substanz gebracht und alsdann der Reductionsflamme ausgesetzt, so erscheint die Flamme schön blau gesäumt.

In vielen organischen Körpern kann das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nicht erkannt werden, und es lässt sich alsdann erst nachweisen, wenn man den damit verbundenen Körper zerstört hat (s. Analyse, organische, Bd. I, S. 886). Neubauer und Kerner[1]) glühen die organische mit kohlensaurem Natron gemengte Verbindung, wenn sie auch Stickstoff enthält, mit salpetersaurem Ammoniak und kohlensaurem Natron. Carius[2]) zersetzt die Verbindung durch Erhitzen mit Salpetersäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150°C.; das hierbei gebildete Chlor wird durch schwefligsaures Natron in Chlornatrium verwandelt und als solches bestimmt.

Die quantitative Bestimmung des Chlors der Chloride geschieht fast immer dadurch, dass man es an Silber bindet und als Chlorsilber wägt. Man verfährt auf folgende Weise: die Lösung, welche die durch salpetersaures Silber zersetzbare Chlorverbindung enthält, wird angemessen verdünnt, mit etwas Salpetersäure sauer gemacht, bis zu 50° bis 60° C. erwärmt und unter starkem Umrühren oder Umschütteln die Silberlösung allmälig zugemischt, so lange noch eine Trübung erfolgt. Das sich abscheidende Chlorsilber ballt sich auf diese Weise wie geronnen zusammen und sinkt rasch zu Boden, so dass die darüber stehende Flüssigkeit sogleich ziemlich klar erhalten wird. Man stellt sie dann in die Wärme, bis sie sich vollkommen geklärt hat, filtrirt die Flüssigkeit ab, übergiesst das zurückgebliebene Chlorsilber mit heissem Wasser und bringt es dann auf das Filter. War die Flüssigkeit nicht klar, sondern milchig von noch suspendirtem Chlorsilber, so läuft sie gewöhnlich auch trübe durch das Filtrum, man muss sie daher stets vorher sich klären lassen. Bei dem Auswaschen muss man anfangs dem Wasser jedesmal etwas Salpetersäure zusetzen, weil es sonst, besonders wenn man bei der Fällung nicht erwärmt hatte, ebenfalls trübe durchzulaufen pflegt. Das vollkommen ausgewaschene Chlorsilber wird sehr gut getrocknet und in einen tarirten leichten Porcellantiegel geschüttet, indem man sich bemüht, so wenig als möglich an dem Filter zurückzulassen. Der Tiegel wird dann bis zum Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt. Andererseits wird das zusammengelegte Filter mit einer Pincette am Rande gefasst und in der Weingeistflamme vollständig zu Asche verbrannt, diese auf das Chlorsilber im Tiegel gelegt, mit einigen Tropfen Salpetersäure das beim Verbrennen reducirte Silber oxydirt, durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Chlorsilber verwandelt, abgedampft und wieder zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel gewogen und aus dem Gewichte des Chlorsilbers das des Chlors berechnet. Das Chlorsilber lässt sich nachher vom Tiegel dadurch leicht ablösen dass man etwas Salzsäure darauf giesst und Zink darauf legt, wodurch es bald zu Metall reducirt wird, und sich dann leicht ablöst.

Man kann die Chloride häufig auf maas-analytischem Wege sehr

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 22; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 344. — [2]) Ebendas. Bd. CXVI, S. 18.

bequem bestimmen. Man versetzt die Lösungen so lange mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt, bis keine Trübung mehr eintritt. Um den Punkt der Ausfällung leichter zu erkennen, setzt man zu der neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit einige Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von einfach-chromsaurem Kali (Mohr). Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim weiteren Zusatz von Silberlösung ein rother, beim Schütteln nicht wieder verschwindender Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd. Zur Ausführung der Methode bedarf man eine Kochsalzsösung und eine säurefreie Lösung von salpetersaurem Silber. Man wendet am besten Zehntellösungen an, welche im Liter 5,85 Proc. Chlornatrium und 10,80 Proc. Silber enthalten. Das Silber löst man in Salpetersäure, verdampft in einer etwas geräumigen Porcellanschale vorsichtig zur Trockne, bis keine saure Dämpfe mehr entweichen, löst den Rückstand in Wasser, bringt die Lösung in einen Literkolben, und verdünnt bis zur Marke.

Zur Prüfung der Richtigkeit der Lösungen mischt man je 20 Cubikcentimeter von beiden mit einander, und lässt nach dem Umschütteln und Erwärmen absetzen. In der klar abgegossenen Lösung wird nun weder Kochsalzlösung noch Silberlösung eine Trübung hervorbringen.

Um bei der Ausführung der Methode den Punkt genau zu treffen wo alles Chlor gefällt ist, und die Ausscheidung von chromsaurem Silberoxyd beginnt, bedarf es einiger Uebung. Man lasse deshalb aus einer Bürette 10 Cubikcentimeter der Kochsalzlösung ausfliessen, lese genau ab, füge 4 bis 5 Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali zu und lasse dann aus einer anderen Bürette die Silberlösung zutröpfeln. Jeder Tropfen erzeugt, wo er einfällt, einen rothen Fleck, der aber beim Umrühren verschwindet. Ist alles Chlor an Silber gebunden und ein wenig chromsaures Silberoxyd entstanden, so ist die Röthung bleibend. Beim Ablesen findet man nun, dass fast immer 0,1 Cubikcentimeter Silberlösung mehr gebraucht ist als Kochsalzlösung. Dieser kleine Ueberschuss rührt daher, dass 0,1 Silberlösung erforderlich ist, um so viel chromsaures Silberoxyd zu bilden, dass die rothe Färbung erkennbar wird. Hätte man die Flüssigkeit zu roth gemacht, so kann man mit Kochsalzlösung vorsichtig zurücktitriren, bis die röthliche Farbe eben wieder verschwunden ist; durch 0,1 Cubikcentimeter Silberlösung muss sie alsdann wieder entstehen (Fresenius[1]).

Hat man sich geübt, den Uebergangspunkt aus gelb in roth genau zu treffen, so wird bei Ausführung der Bestimmung der Chloride in Lösungen von unbekanntem Gehalt die Lösung der abgewogenen Probe oder die abgemessene Flüssigkeit durch Salpetersäure oder kohlensaures Natron neutral oder ganz schwach alkalisch gemacht (freie Säuren lösen das chromsaure Silberoxyd auf), man setzt 4 bis 5 Tropfen der Lösung von neutralem chromsauren Kali und dann aus der Bürette Silberlösung zu, bis die rothe Färbung eben eingetreten. Nachdem man von den verbrauchten Cubikcentimetern der letztern 0,1 Cubikcentimeter abgezogen hat, giebt der Rest das gesuchte Chlorid, indem 1000 Cubikcentimeter Silberlösung den Zehnteläquivalenten des gesuchten Körpers entsprechen 3,65 HCl, 5,85 NaCl u. s. w.

Pisani setzt zu der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Chlormetalls Silberlösung von bekanntem Gehalt, bis zum geringen Vor-

---

[1]) Quant. Analyse, 4. Aufl. S. 329.

walten derselben, erwärmt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt er das überschüssig zugesetzte Silber mit Jodstärkelösung (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 926).

Eine andere Bestimmung, besonders der im Harn befindlichen Chlormetalle, hat Liebig[1]) angegeben. Die Methode gründet sich darauf, dass eine Harnstofflösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd, nicht aber durch Sublimat gefällt wird. Enthält nun eine Harnstofflösung Chlornatrium (wie im Harn), so entsteht so lange keine bleibende Fällung durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis alles Kochsalz mit der Quecksilberlösung sich in salpetersaures Natron und Sublimat umgesetzt hat. Ueber die Grenze hinaus, bringt ein einziger Tropfen der Quecksilberlösung eine bleibende weisse Trübung hervor. Kennt man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, welche man einer kochsalzhaltigen Harnstofflösung von unbekanntem Gehalt an Kochsalz bis zur Entstehung des bleibenden Niederschlages zugesetzt hat, so weiss man den Chlornatriumgehalt dieser Lösung; 1 Aeq. (100 Grm.) Quecksilber in der verbrauchten Lösung entspricht genau 1 Aeq. (35,5 Grm.) Chlor.

In löslichen Chlormetallen trennt man das Chlor von denselben mittelst salpetersauren Silberoxyds; beim Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, bei den Chlorverbindungen des Antimons und beim grünen Chromchlorür erleidet dies Verfahren jedoch Ausnahmen.

Versetzt man eine Zinnchloridlösung mit salpetersaurem Silber, so fällt, neben Chlorsilber, Zinnoxyd-Silberoxyd. Man versetzt deshalb eine solche Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron oder salpetersaurem Ammoniak, lässt den entstehenden Niederschlag absetzen, decantirt, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor durch Silbersalpeter (Löwenthal[2]).

Aus Quecksilberchloridlösungen fällt durch salpetersaures Silberoxyd quecksilberhaltiges Chlorsilber nieder. Das Quecksilber muss daher zuerst mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, aus dem Filtrat fällt man Chlorsilber.

Ebenso zerlegt man die Chlorverbindungen des Antimons. Die Ausscheidung basischen Salzes bei Zusatz von Wasser wird durch Zusatz von etwas Weinsäure vermieden.

Aus den Lösungen des grünen Chromchlorürs wird durch Silberlösung nicht alles Chlor ausgefällt (s. unter Chromchlorid). Man schlägt daher das Chrom durch Ammoniak nieder und fällt im Filtrat das Chlor.

Hätte man freies Chlor in Gasform so kann man es langsam von Ammoniak im Ueberschuss absorbiren lassen, das freie Ammoniak dann mit Salpetersäure sättigen und darauf durch Silber fällen (s. ausserdem Chlorimetrie).

Die Trennung des Chlors von Brom ist früher besprochen (s. Bd. II, 2, S. 466). Die Trennung des Chlors vom Jod bewirkt man am besten mittelst Palladiumoxydullösung. Diese Trennung kann selbst dann angewandt werden, wenn, wie es meist der Fall ist, geringe Mengen eines Jodürs mit einer sehr bedeutenden Menge von Chlorid vorkommen. Die Lösung beider wird mit salpetersaurem Palladiumoxydul versetzt,

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd, LXXXV, S. 297.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 371.

nach 24stündigem Stehenlassen von Palladiumjodür abfiltrirt, dies mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat entfernt man durch Schwefelwasserstoff den Ueberschuss des Palladiums, zerstört den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaure Eisenoxydlösung, lässt bis zur vollständigen Senkung des ausgeschiedenen Schwefels längere Zeit stehen, filtrirt und fällt nun mit Silbersalpeter.

Man kann auch in einer Portion das Jod mittelst Palladiumchlorür (s. Jod), in einer zweiten Chlor und Jod mit Silberlösung fällen und das Chlor aus der Differenz berechnen.

Oder man fällt Chlor und Jod gemeinschaftlich mittelst Silberlösung als Chlor- und Jodsilber, und verwandelt das geschmolzene und gewogene Gemenge beider in reines Chlorsilber vermittelst eines Stroms von trockenem Chlorgas, wie bei der indirecten Bestimmung des Broms neben Chlor. Die Gewichtsabnahme des Silberniederschlags beim Schmelzen in Chlorgas, multiplicirt mit 2,569, giebt die Menge des durch Chlor zersetzten Jodsilbers an. Anstatt das Chlor und Jodsilber im Chlorstrome zu behandeln, kann man es auch, wie bei der Trennung des Bromsilbers von Chlorsilber, im Wasserstoffstrom zu Silber reduciren. Auch die bei der Bestimmung des Broms neben Chlor angegebenen Methoden von Mohr und Pisani (s. Bd. II, 2, S. 470) können zur Bestimmung des Chlors neben Jod angewendet werden.

Man kann auch in einer Portion der zu untersuchenden Lösung mit Silberlösung Chlor und Jod fällen, in einer zweiten ermittelt man die Menge des Jods volumetrisch (s. Jod) und berechnet das Chlor aus der Differenz.

Nach Pisani[1]) fügt man zu der Lösung, welche Chlor- und Jodmetall enthält, $^1/_2$ Cubikcentimeter titrirter Jodstärkelösung und lässt titrirte Zehntel Silberlösung unter Umrühren eintropfen, bis die Lösung entfärbt ist. Die angewandte Silberlösung entspricht genau dem Gehalte von Jod, denn die Jodstärke entfärbt sich vor der Fällung des Chlors. Um nun auch das Chlor zu bestimmen, setzt man aufs neue Silberlösung zu, bis zum geringen Ueberschuss, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate den vorhandenen Silberüberschuss mit Jodstärke. Zieht man die dem halben Cubikcentimeter Jodstärke und dem vorhandenen Jod entsprechende, sowie die noch überschüssige Menge der Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten ab, so ergiebt sich die dem Chlor entsprechende.

Aus einem Gemenge von Brom- und Jodmetallen mit Chlormetallen kann, um das letztere zu bestimmen, das Jod durch salpetersaures Palladium gefällt werden, worauf dann das Chlor nach einer der angegebenen Methoden neben Brom bestimmt wird (s. auch unter Brom und unter Jod, Erkennung und Bestimmung).

Die Verbindungen der Chlorsäuren geben beim Glühen unter Entwickelung von Sauerstoffgas Chlormetalle.

In den nicht zu verdünnten Lösungen der Ueberchlorsäure, ClO_7 (Lackmus röthend), oder ihrer Salze (alle in Wasser löslich) erzeugen Kalisalze einen krystallinischen in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie nur schwierig zersetzt, verdünnte Säuren sind ohne Wirkung; die freie Säure wirkt nicht bleichend. Durch Chlorsäure, ClO_5, wird Lackmuspapier

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 266.

zuerst geröthet, dann gebleicht. Die chlorsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt (Schwefel, Kohle etc.) detoniren durch Schlag, Reiben und beim Erhitzen sehr heftig. Concentrirte Schwefelsäure entbindet aus den chlorsauren Salzen Unterchlorsäure als ein grüngelbes leicht verpuffendes Gas (Unterschied von den überchlorsauren Salzen). Beim Erwärmen eines chlorsauren Salzes mit Schwefelsäure und Indigolösung entfärbt sich letztere. Durch salpetersaures Silberoxyd werden die Lösungen der chlorsauren Salze nicht gefällt (Unterschied von den Chlormetallen).

Die Unterchlorsäure, $\mathrm{ClO_4}$, zerfällt mit Basen in chlorsaures und unterchlorigsaures Salz. Die chlorige Säure, $\mathrm{ClO_3}$, ist ein leicht explodirender Körper, bildet meist lösliche Salze, die leicht in Chlormetall und chlorsaures Salz zerfallen. Arsenige Säure wird durch chlorige Säure nicht zu Arsensäure (Unterschied von der unterchlorigen und Unterchlorsäure).

Die unterchlorige Säure, ClO, ist eine schwache Säure. Die wässerige Lösung der Salze wird durch salpetersaures Silber gefällt, es bildet sich Chlorsilber. Salpetersaures Bleioxyd fällt Anfangs Chlorblei, was in Superoxyd übergeht. Manganoxydulsalze bilden nach und nach braunes Superoxyd. Schwefelblei geht darin rasch in schwefelsaures Bleioxyd über. Ammoniak entwickelt mit unterchloriger Säure und ihren Salzen Stickstoff. Lackmuslösung wird selbst durch eine alkalische Lösung der unterchlorigen Salze entfärbt. Das Verhalten gegen Lackmus, die Bildung von Hyperoxyden aus Manganoxydul- und Bleioxydsalzen so wie die Entwickelung von Stickstoff aus Ammoniak unterscheidet die unterchlorigsauren von den chlorsauren Salzen, indem die Chlorsäure nur im freien Zustande bleichend und oxydirend wirkt (s. weiter bei den Chlorsäuren).

Es bleibt uns noch übrig von der quantitativen Bestimmung der Chlorsäuren zu sprechen. Unterchlorigsaure Verbindungen kommen im reinen Zustande nur selten vor. Man könnte sie durch reducirende Mittel in Chlormetalle verwandeln, in diesen das Chlor auf gewöhnlichem Wege ermitteln und daraus den Gehalt an unterchloriger Säure berechnen. (Die Bestimmung des Gehaltes von Chlorkalk, den Bleichsalzen etc. an bleichendem Chlor siehe Chlorimetrie S. 1097.)

Die chlorigsauren Salze können durch Glühen oder durch Digeriren mit Kalilauge, wodurch man chlorsaures Kali und Chlorkalium erhält, zersetzt werden. Man dampft ein, glüht, säuert an und fällt mit salpetersaurem Silber. Chlorigsaure wie unterchlorigsaure Salze können auch, nach Bunsen, bestimmt werden, indem man ihre Lösungen mit Jodkaliumflüssigkeit versetzt und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zusetzt. Mittelst der volumetrisch bestimmten in der Lösung abgeschiedenen Jodmenge $a(nt - t_1)$ ergiebt sich dann der Gewichtsgehalt an chloriger Säure x oder an unterchloriger Säure x_1 aus den nachstehenden Gleichungen, worin A das Gewicht des angewandten Salzes oder Salzgemenges bezeichnet: $x = \frac{100\,\mathrm{ClO_3}}{4\,J\,A}\,a(nt - t_1)$;

$$x_1 = \frac{100\,\mathrm{ClO}}{2\,J\,A}\,a(nt - t_1)$$ (s. Analyse, volumetrische.)

Die Chlorsäure, falls sie im freien Zustande in wässeriger

Lösung vorhanden, wird durch Schwefelwasserstoff in Chlorwasserstoff verwandelt, dann mit Silbersalpeter gefällt.

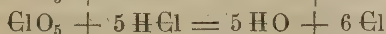
Hat man chlorsaures Salz, so kann dieses durch Glühen oder durch reducirende Körper in Metallchlorid verwandelt werden. Oder man behandelt das chlorsaure Salz mit Chlorwasserstoffsäure, dabei können verschiedene Producte entstehen, wie nachstehende Formeln zeigen:



$$ClO_5 + HCl = HO + ClO + ClO_3$$



$$ClO_5 + 2\,HCl = 2\,HO + 3\,ClO$$



$$ClO_5 + 5\,HCl = 5\,HO + 6\,Cl$$

Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder mehrere wirklich auftreten, lässt sich nicht voraussehen; sie stimmen aber darin überein, dass sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Aeq. Chlorsäure im chlorsauren Salz 6 Aeq. Jod in Freiheit setzen. 761,28 Thle. in Freiheit gesetztes Jod entsprechen 75,46 Thln. Chlorsäure (s. Bd. I, S. 921 Analyse, volumetrische[1]).

Das entweichende Chlor kann übrigens auch chlorimetrisch bestimmt werden.

Die Ueberchlorsäure, welche man durch Kali von anderen Substanzen trennen kann, bestimmt man in ihren Salzen durch Glühen derselben. Es bleibt Chlormetall zurück. *(Wr.) Hl.*

Chloraceplatin. Zersetzungsproduct des Acetons durch Platinchlorid (s. Bd. I, S. 83).

Chloracetyphid, syn. Trichloracetoxylphosphid (s. Bd. I, S. 101).

Chloräther. Mit diesem Namen sind ganz verschiedene Producte bezeichnet, so das Chloräthylen oder Oel des ölbildenden Gases (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 533), dann das Product der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, der schwere Salzäther (s. Bd. VII, S. 214), und der durch Chlor auf Aether entstehende Körper, das Acetyloxybichlorid (s. Bd. I, S. 119).

Chlorätheral nannte Darcet das Aethylenoxychlorid oder Vinyloxyd-Chlorwasserstoff (s. Bd. IV, S. 558).

Chlorätherid nennt Mitscherlich das Formylchlorid oder Chloroform (s. d. Art. Bd. III, S. 186).

Chlorätherin nennt Mitscherlich das Oel des ölbildenden Gases oder Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (s. Bd. IV, S. 553).

Chlorätheroïd nennt Mitscherlich das Vinylchlorür (s. Bd. IV, S. 552).

Chloral, syn. Trichloracetoxylwasserstoff (s. Bd. I, S. 107).

---

[1]) Bunsen, Annal. d. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 282.

Chloralbin. Ein nicht weiter untersuchter krystallinischer Körper der neben Trichlorphenylsäure entsteht bei der Behandlung von Steinkohlentheeröl mit Chlorgas (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 197).

Chloraldehyd. Zersetzungsproduct des Aethylchlorürs durch Chlor (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 298).

Chloraldehyden, syn. **Acetylchlorür** von Berzelius (s. Bd. I, S. 118).

Chloralid, Chloralise. Zersetzungsproduct des Chlorals (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 112.)

Chloralursäure. Zersetzungsproduct der Harnsäure durch chlorige Säure. Formel: $C_{14}H_{11}N_6ClO_{11}$. Von Schiel[1]) (1859) entdeckt. Versetzt man Harnsäure nach und nach mit wässeriger chloriger Säure bis alles gelöst und die Flüssigkeit schwach grünlich gefärbt ist, so bleibt nach dem Eindampfen im Wasserbade eine weisse Masse, welche man mit 90procentigem Alkohol auskocht; die beim Erkalten des Filtrats sich absetzenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auspressen zwischen Papier gereinigt.

Die Chloralursäure bildet weisse perlmutterglänzende Schüppchen, die sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol lösen; die Lösung ist sauer, mit kohlensaurem Alkali neutralisirt fällt sie Baryt- und Bleioxydsalze krystallinisch, mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen weissen käsigen Niederschlag; das Barytsalz ist in kochendem Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz nicht. *Fe.*

Chloranil, syn. Quadrichlorchinon s. unter Chinon (S. 1046).

Chloranilam, Chloranilamid, Chloranilaminsäure, Chloranilammon, s. bei Quadrichlorchinon unter Chinon (S. 1050).

Chloranilammon, syn. **Chloranilsaures Ammoniumoxyd** (s. S. 1051).

Chlorapatit, chlorhaltiger Apatit.

Chlorarsin s. **Kakodylchlorür** unter Arsenradicale organische, Verbindung des Arsens mit Methyl Bd. II, 1, S. 265.

Chlorastrolith nannte Whitney ein bläulich grünes Mineral, nach Whitney's Analysen[2]) $3\,CaO\,.\,2\,Al_2O_3 + 3\,(HO\,.\,SiO_3)$, wobei etwas Natron neben Kalk und etwas Eisenoxyd neben der Thonerde vorkommt, welches als Geschiebe bei Kewenaw-Point und auf Isle Royal am Obern-See in Nordamerika vorkommt und radialfasrige, von Aussen schillernde, auf dem Bruch perlmutterartig glänzende Aggregate darstellt, deren Härte = 5,5 bis 6,0 und das specif.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 78.
[2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 bis 1848, S. 1188.

Gewicht = 3,18 ist. Es ist vor dem Löthrohre unter Aufschäumen leicht zu graulichem blasigen Glase schmelzbar, in Salzsäure leicht zersetzbar. *K.*

Chlorazol. Zersetzungsproduct der Blutbilder (s. Bd. II, 2, S. 1657).

Chlorazotsäure, syn. Chlorsalpetersäure.

Chlorblei, syn. Mendipit.

Chlorbleispath, syn. Bleihornerz.

Chlorbromsilber, syn. Embolit.

Chlorcarbethamid, syn. Chlorocarbethamid.

Chlorcinnos nennt Laurent den Vierfach-Chlorcinnamylwasserstoff (s. unter Cinnamylwasserstoff).

Chlordisulfid nennt Guthrie das Schwefelchlorür, S_2Cl (s. 1ste Aufl. Bd. VII, S. 451).

Chlorelaylunterschwefelsäure, syn. Chlormethyldithionsäure (s. Bd. V, S. 249).

Chlorethase nennt Laurent das Vinylchlorür, C_4H_3Cl (s. Bd. IV, S. 552).

Chloretheral, syn. Chloratheral.

Chloretheras, Chloretheres, Chloretheris, Chloretheros nennt Laurent die durch Substitution von Wasserstoff in Aethylen (Etheren), C_4H_4, entstehenden Producte C_4H_3Cl; $C_4H_2Cl_2$; C_4HCl_3 und C_4Cl_4 (s. Substitutionsproducte der Vinylverbindungen, 1ste Aufl. Bd. IV, S. 562).

Chlorethese nennt Laurent das Chlorvinylchlorür, $C_4H_4Cl_2$ (s. Bd. IV, S. 563).

Chlorethosechlorür, syn. Kohlenstoffsuperchlorür (s. unter Chlorkohlenstoff S. 1127).

Chlorformylunterschwefelsäure syn. Bichlormethyldithionsäure (s. Bd. V, S. 250).

Chlorglimmer, syn. Chlorit.

Chlorhydrat s. unter Chlor S. 1082.

Chlorhydranil, Chlorhydroanil s. Quadrichlorhydrochinon, farbloses, unter Chinon, S. 1065.

Chloride, Chlorüre, Chlormetalle zum Theil, *Chlorides, Chlorures.* Als Chloride oder Chlorüre bezeichnen wir im weiteren Sinne alle diejenigen Verbindungen des Chlors, in welchen dieses Element nach der Bezeichnungsweise von Berzelius den elektronegativen Bestandtheil ausmacht. Wir können daher der Zusammensetzung nach die Chloride als den Oxyden analoge Verbindungen bezeichnen.

Nachdem Lavoisier dargethan hatte, dass die gewöhnlichen Säuren und Basen Sauerstoff enthielten, betrachtete man die Chlorverbindungen allgemein als salzsaure Metalloxyde. Davy sprach nach wiederholten vergeblichen Versuchen, Sauerstoff im Chlor nachzuweisen (s. unter Chlor S. 1077), zuerst die bestimmte Ansicht aus, dass, so wie Chlor ein einfacher Körper und Salzsäure eine wasserfreie Verbindung, auch die trockenen salzsauren Salze wasserfreie Verbindungen von Chlor mit Metallen sei. Diese Davy'sche Ansicht ward als die chloristische bezeichnet, gegenüber der früheren antichloristischen Betrachtungsweise.

Zu den Chloriden gehören die Chlorverbindungen der meisten Metalloide (Wasserstoff, Schwefel, Arsen, Silicium u. a.), der Metalle und vieler organischen Radicale (Aethyl, Methyl, Benzoyl, Salicyl u. a).

Die Chloride der Metalloide können sich meistens direct aus den Elementen bilden, nur bei Stickstoff und Kohlenstoff erfolgt die Vereinigung der freien Elemente nicht. Von diesen Chloriden ist das Wasserstoffchlorid wohl die wichtigste Verbindung, sie findet sich zuweilen frei, als Exhalation bei Vulcanen, in etwas grösserer Menge im Wasser des Rio Vinagre am Vulkan Puracé in Südamerika.

Die Chloride der organischen Radicale entstehen aus den Sauerstoffverbindungen theils durch Einwirkung von Chlorwasserstoff (Aethylchlorür u. a.), häufig bei Behandlung mit Phosphorperchlorid oder Phosphoroxychlorid (Benzoylchlorid u. a.).

Die Chloride dieser beiden Gruppen von Körpern zeigen in ihren Verhältnissen nicht so viel Aehnlichkeit unter einander, um sich gemeinschaftlich abhandeln zu lassen, wir verweisen daher auf die einzelnen Artikel (Aethylchlorid, Amylchlorid, Schwefelchloride, Arsenchloride, Chlorwasserstoff u. a.). Dagegen findet sich bei den Metallchloriden mehr Gleichheit in Bezug auf Eigenschaften und Reactionen. Es sollen daher hier die Metallchloride zunächst besprochen werden.

Die Zusammensetzung der Chloride ist häufig der der Oxyde proportional, so zwar, dass bei Elementen, welche verschiedene Oxyde bilden, auch diesen entsprechende Chloride existiren. Diese werden dann nach der Menge Chlor noch als Chlorüre, Chloride, Superchlorüre, Superchloride oder Perchloride unterschieden.

Von den Metallchloriden kommen einige theils fest theils gelöst nicht selten in der Natur vor, so die Chloride von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium; andere finden sich fest, die Chloride von Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber u. a.

Viele Metalle verbinden sich theils bei gewöhnlicher theils bei höherer Temperatur direct mit Chlorgas, selbst einige Metalle, welche sich

direct nicht mit Sauerstoff verbinden, vereinigen sich leicht mit Chlor, so Silber, Gold. Die Verbindung zwischen Metall und Chlor erfolgt oft unter Licht- und Wärmeentwickelung, besonders wenn erstere im fein vertheilten Zustande sind, so Antimon, Wismuth, Kupfer, Zinn, Kalium, Natrium u. a. Blei, Silber, Gold, Platin zeigen hierbei keine so merkbare Lichtentwickelung. Andrews (A.), und Favre und Silbermann (F.) bestimmten die Wärmemengen, welche 1 Aeq. Chlorgas mit folgenden Metallen entwickelt; diese geben hierbei an Wärmeeinheiten:

	A.	F.		A.	F.
Kalium	104476	100960	Zinn	31843	—
Natrium	—	94847	Antimon . .	30530	—
Zink . .	50658	50296	Arsen	24992	—
Blei . . .	—	44730	Quecksilber	29181	—
Eisen . .	32695	33100	Kupfer . . .	30494	29524
Silber . .	—	34800			

Die Metallchloride entstehen ferner bei Zersetzung der Oxyde durch Chlorgas entweder bei gewöhnlicher Temperatur (Silberoxyd), oder bei Glühhitze. Nach R. Weber[1]) werden wasserfreier Baryt, Strontian oder Kalk und auch Marmor beim Erhitzen in Chlorgas unter Erglühen und Entwickelung von Sauerstoff zerlegt; Magnesia wird ohne Erglühen zersetzt. Auch Kobalt- und Nickeloxydul, so wie die Oxyde von Kadmium, Blei, Kupfer und Zink werden durch Chlor leicht in Chloride verwandelt; bei den niedrigeren Oxyden wie den Oxydulen von Eisen, Mangan, Zinn und bei Antimonoxyd bildet sich bei Einwirkung von Chlor zuerst neben Metallchlorid ein höheres Oxyd, welches letztere beim stärkeren Erhitzen mit Chlor endlich auch Chlorid giebt. Wie die genannten Metalloxyde verhält sich auch die arsenige Säure. Viele Metallchloride bilden sich beim Glühen ihrer mit Kohle gemengten Oxyde in Chlorgas unter Entwickelung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd (Chloride von Aluminium, Chrom u. a.). Nach Weber[2]) werden diese Oxyde (wie auch Kieselsäure) auch durch Chlor allein ohne Kohle zersetzt, doch ungleich langsamer als bei Gegenwart von Kohle. Auf nassem Wege zersetzt das Chlor viele Metalloxyde unter Bildung von Chlormetall und chlorsaurem oder unterchlorigsaurem Oxyd (Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle). Die Bromide, Jodide, Fluoride und Sulfurete der Metalle werden zum Theil in der Kälte, zum Theil beim Erhitzen durch Chlorgas zerlegt unter Bildung von Chlormetall. Am häufigsten entstehen die Chloride durch Zerlegung von Chlorwasserstoff; die Metalle, welche das Wasser bei Gegenwart von Sauerstoffsäuren in der Kälte zerlegen, bilden hier schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlormetalle (Kalium, Zink, Zinn u. a.); andere zerlegen den Chlorwasserstoff in der Hitze (Blei), oder beim Durchschlagen elektrischer Funken. Am leichtesten entstehen die Metallchloride durch Zersetzung der Oxyde mit Chlorwasserstoff; entstehen hierbei den Oxyden proportionale Chloride, so bilden sich nur diese und Wasser. Bei Bildung niedrigerer Chlorungsstufen wird zugleich Chlor frei.

Auch viele Salze werden durch Salzsäure zerlegt unter Bildung

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. CXII, S. 619. — [2]) A. a. O.

von Chlormetall, so die kohlensauren, schwefligsauren, unterchlorigsauren, chlorsauren, salpetersauren Salze; zuweilen auch Salze mit stärkeren Säuren, wie schwefelsaure Salze (Kupfersalz, Silbersalz).

Einige Metallchloride sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Antimon-, Zinnchloride u. a., früher Metallöle genannt); andere sind fest, aber werden beim Erwärmen leicht weich (Antimon-, Zink-, Wismuthchlorid, früher Metallbutter), wenige sind nach dem Schmelzen durchscheinend (Silber-, Bleichlorid, früher Hornmetalle).

Die Metallchloride sind oft leicht flüchtig (Eisenchlorid, Zinn-, Antimonchlorid): einige werden beim Erhitzen zersetzt und verlieren entweder alles Chlor (Gold-, Platinchlorid) oder einen Theil (Antimon-, Kupferchlorid).

Die Metallchloride schliessen sich ihren Eigenschaften nach ganz den Sauerstoffsalzen an und verhalten sich diesen analog, weshalb Berzelius sie als Haloidsalze bezeichnet (s. Bd. VII, S. 210). Die meisten Metallchloride reagiren neutral, manche deutlich sauer, so Quecksilberchlorid, die Chloride von Antimon, Gold u. a.; nach Bonsdorf reagiren die Chloride der Erdalkalimetalle und die von Zink und Mangan basisch.

Die Chlormetalle lösen sich meistens in Wasser, zum Theil auch in Alkohol oder Aether; einige sind in Wasser schwer löslich (Bleichlorid) oder unlöslich (Quecksilberchlorür, Silberchlorid). Manche Chlormetalle werden durch Wasser zersetzt, indem sich unlösliche Oxychloride (s. unten) und freie Säure bilden (die Chloride von Antimon, Wismuth). Manche Chlormetalle lösen sich vollständig in Wasser, beim Abdampfen zerfallen sie aber in Oxyd und Chlorwasserstoff (die Chloride von Aluminium, Magnesium).

Die in Wasser gelösten Chlormetalle wurden früher als salzsaure Metalloxyde betrachtet; jetzt nimmt man allgemein an, dass die Chloride sich als solche lösen. Die wasserfreien Chlormetalle (Chlornatrium) als salzsaure Metalloxyde anzusehen ist unstatthaft, da sie weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten.

In Wasserdampf zum Glühen erhitzt, werden die meisten Chlormetalle zersetzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung von Metalloxyd; dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Glühen an feuchter Luft; beim Erhitzen an trockener Luft verlieren nur einige Chloride Chlor, Sauerstoff dafür aufnehmend (Mangan, Eisen).

Wasserstoff reducirt die meisten Metallchloride in der Hitze leicht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff (Eisen, Nickel). Kohlenstoff zersetzt die trockenen Metallchloride nicht, bei Gegenwart von Wasser oder von organischen wasserstoffhaltenden Verbindungen bildet sich Metall, Chlorwasserstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxyd (Chlorsilber). Kohlenoxyd reducirt manche Chloride (Blei, Silber) unter Bildung von Chlorkohlenoxydgas. Wasserfreie Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure zersetzen die trockenen Chlormetalle nicht; wasserfreie Schwefelsäure zersetzt in der Glühhitze Chlornatrium unter Bildung von Sulfat und Entwickelung von Chlor und schwefliger Säure.

Viele Säurenhydrate zersetzen die meisten Metallchloride unter Entwickelung von Chlorwasserstoff; leicht reducirbare Säuren, wie Salpetersäure, Chlorsäure, entwickeln daraus Chlor. Freies Brom oder

Jod zersetzen die Chloride nicht; Chlorsilber und andere Chloride geben beim Digeriren mit Bromkalium Bromsilber und Chlorkalium.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, geben die Metallchloride ein dunkelrothes Destillat von Chlorchromsäure, welches mit hinreichend Ammoniak eine gelbrothe Lösung von neutralem Salz giebt, die bei Zusatz von Säuren durch Bildung von saurem Salz rothgelb wird (Unterschied von Brommetallen).

Die gelösten Metallchloride werden auch im verdünnten Zustande durch Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze, in nicht zu verdünntem Zustande durch Bleioxydsalze gefällt, die weisse Farbe des Niederschlags und ihr Verhalten gegen Ammoniak (s. S. 1085) ist charakteristisch.

Durch Erhitzen mit Mangan- oder Bleihyperoxyd und Schwefelsäure entwickeln die Chlormetalle Chlorgas, das an seinen Eigenschaften leicht erkennbar ist. Wird eine geringe Menge Metallchlorid mit einer Perle von kupferoxydhaltendem Phosphorsalz in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr erhitzt, so zeigt die Flamme um der Perle eine blaue ins Purpurrothe ziehende Färbung. Mit Schwefelsäure befeuchtete Chlorverbindungen färben die innere Löthrohrflamme grünlich. Mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen färben die Chloride die Weingeistflamme grünlich wie Borsäure, doch weniger intensiv.

Einige Chlormetalle verbinden sich mit Wasser, einige mit Chlorwasserstoff, Chlorjod u. a.; die Chlormetalle verbinden sich oft mit einander zu Doppelchloriden, die der Zusammensetzung nach den Sauerstoffsalzen entsprechen, und daher auch als Chlorosalze (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 207) bezeichnet sind. Die Chlormetalle verbinden sich leicht mit Oxyden (Oxychloride von Antimon, Wismuth, oft als basische Chloride bezeichnet), oder auch mit Sulfureten derselben Metalle (Quecksilberchlorosulfuret). Häufig verbinden sie sich mit Ammoniak in bestimmten Verhältnissen, wobei zuweilen sich zusammengesetzte Metallbasen bilden (Kobaltbasen u. a.). *Fe.*

Chlorige Säure s. unter Chlorsäuren S. 1143.

Chlorimetrie, Chlorometrie. Die häufige technische Anwendung von Chlorkalk und anderen unterchlorigsauren Salzen zum Bleichen und überhaupt zur Oxydation von Substanzen bei Gegenwart von Wasser hat eine Menge von Verfahrungsweisen zu ermitteln veranlasst, welche dazu dienen, die Quantität des verwendbaren Chlors in diesen Bleichmitteln leicht zu bestimmen. Sie gründen sich alle darauf, eine gekannte Menge einer bestimmten Substanz durch das Chlor zu oxydiren oder zu entfärben. So empfahl zuerst Descroizilles[1]) 1 Thl. Indig in 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure durch Digestion zu lösen und dieselbe mit soviel Wasser zu verdünnen, dass daraus 1 Liter (= 1000 Cubikcentimeter) Flüssigkeit entsteht. Diese Lösung führt auch den Namen Berthollimetrische oder Decolorimetrische Flüssigkeit. Watt verwandte zu gleichem Zwecke eine Cochenilleabkochung. Gay-Lussac[2]) verwandelte die Decroizillische Probe in eine quantitative, indem er die Indiglösung so lange verdünnte, bis 10 Raumtheile der-

---

[1]) Das Alkalimeter u. s. w. übers. v. Schaumburg, Eisenach 1833, S. 77; Dingl. polyt. Journ. Bd. IV, S. 477. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XIV, S. 422.

selben durch 1 Volumen Chlorgas, bei 0° C. und 0,760 Meter Luftdruck gemessen, gerade entfärbt wurden. Jeden einfachen Raumtheil nannte er einen Grad.

Erdmann[1]) hat gezeigt, dass ausser dem Uebelstand, dass die Indiglösung sich im Dunkeln von selbst entfärbt, auch der freie Kalk im Chlorkalk alsbald dieselbe Wirkung hervorbringt, und dass somit die Probe nicht brauchbar ist, auch wenn alle von Gay-Lussac angegebenen Vorsichtsmaassregeln befolgt werden.

Morin[2]) schlug Manganchlorür, Penot[3]) Schwefelbarium als chlorometrische Substanz vor. Die rasche Veränderlichkeit der Lösung liess ihre Anwendung verwerfen. Zenneck[4]) empfahl sowie Henry und Plisson[5]) das Chlor in Ammoniak zu leiten und aus dem sich entwickelnden Stickgase, welches $^1/_3$ Volumen des angewendeten Chlorgases besitzen musste, letzteres zu berechnen.

Marozeau[6]) und Ballandt[7]) setzten zu gefälltem Quecksilberchlorür, welches in Wasser suspendirt erhalten wird, so lange von der chlorhaltigen Flüssigkeit, bis vollständige Lösung des Chlorür erfolgt ist. Duflos[8]) benutzte schweflige Säure, später Schwefelcyaneisen[9]) als chlorometrische Substanz. Lassaigne[10]) sowie schon früher Houton-Labillardière[11]) nahm Jodstärke; L. Müller[12]) überschüssiges Zinnchlorür und bestimmte den Rest mit titrirter Eisenchloridlösung. Nöllner[13]) wendet unterschwefligsaures Natron an und bestimmt die gebildete Schwefelsäure durch Baryt. Fordos und Gélis stellten eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron dar, welche sie mit Indiglösung versetzten.

Von allen diesen vielen Vorschlägen ist wohl keiner zu allgemeiner Anwendung gelangt, während die im Jahre 1835 von Gay-Lussac[14]) vorgeschlagene und mit grossem Geschick zu einer leichten Prüfungsweise ausgebildete Methode, welche auf der Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure durch Chlor beruht, noch heute vielfach benutzt wird, obwohl, wie wir weiter unten sehen werden, die Anwendung von alkalischer Lösung der arsenigen Säure entschiedenen Vorzug vor der sauren Gay-Lussac'schen Lösung verdient. Nächst dieser Prüfungsweise ist die auf der Oxydation von Eisenoxydul zu Eisenoxyd beruhende, welche zuerst Dalton empfahl und die später von Graham und Otto zu einer bequemen für Techniker passenden Methode ausgebildet wurde, jetzt die am meisten verbreitete. Wir werden sehen, dass auch hierzu einige Abänderungsvorschläge gemacht worden sind, die wohl etwas genauere Resultate erreichen lassen, dafür aber minder einfach sind, während die Methode der Technik ohnedem bereits vollkommen genügt.

Gay-Lussac hat den Titer einer arsenigsauren Lösung oder

---

[1]) Journ. f. techn. Chem. Bd. XIII, S. 276. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXIX, S. 41. — [3]) Ebend. Bd. XL, S. 142. — [4]) Journ. f. techn. Chem. Bd. X, S. 289; Bd. XIII, S. 273; Bd. XVI, S. 221. — [5]) Ebend. Bd. XII, S. 266. — [6]) Ebend. Bd. XII, S. 54; Dingl. polyt. Journ. Bd. XLI, S. 258. — [7]) Journ. de pharm. 1838, p. 105; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXVIII, S. 299. — [8]) Schweigger-Seidel's Journ. Bd. III, S. 346. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 48. — [10]) Aus Compt. rend. 1842; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVI, S. 102. — [11]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXI, S. 263. — [12]) Annal. d. Chem. Bd. LXXX, S. 98. — [13]) Annal. d. Chem. Bd. XCV, S. 113; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 202. — [14]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 225; Dingl. polyt. Journ. Bd. LX, S. 128.

auch einer Cyaneisenkalium- oder Quecksilberoxydullösung wie den der früher angewendeten Indiglösung auf eine Normalflüssigkeit bezogen, welche ihr gleiches Volumen Chlor, bei 0° C. und 0,760 Meter gemessen, absorbirt hat. Dieselbe kann man erhalten, wenn man eine Flasche mit trockenem Chlorgas füllt, verkorkt, mit dem Halse in Kalkmilch taucht und den Kork lüftet. Die Kalkmilch dringt, indem sie Chlorgas absorbirt, in die Flasche, man verkorkt, schüttelt, ohne jedoch den Hals aus der Kalkmilch zu entfernen, öffnet wieder den Kork, und wiederholt dieses Verfahren bis keine Kalkmilch mehr eintritt, wenn man nach dem Umschütteln den Kork unter der Flüssigkeit entfernt.

Ein Gehalt des Gases an atmosphärischer Luft ist ohne Nachtheil, denn nur das Chlor wird absorbirt, und nur das Volumen, welches es einnahm, kann durch die Lauge ersetzt werden; ihr Chlorgehalt wird daher stets gleich ausfallen.

Die so erhaltene Chlorlösung würde den verlangten Gehalt von 100° haben, wenn das Gas bei 0° Temperatur und 0,760 Meter Luftdruck in die Flasche gebracht worden wäre; war aber Thermometer- und Barometerstand ein anderer, z. B. die Temperatur $= t$ und der Barometerstand $= p$, so wird ihr wirklicher Gehalt $= 100 \times \frac{p}{0,76} \times \frac{273}{273 + t}$ sein. Der Luftdruck sei z. B. = 0,750 und die Temperatur 16° C. gewesen, so ist der Gehalt der Lauge an Chlor nur $100 \times \frac{0,75}{0,76} \times \frac{273}{289} = 94,2^0$. Will man nun mit dieser Chlorlösung die normale Arseniklösung bereiten, so muss man diese so weit verdünnen, dass 94,2 Maasstheile derselben hinreichen, um 100 Maasstheile der chlorhaltigen Flüssigkeit zu zersetzen. Anstatt getrocknetes Chlorgas kann man auch mit Feuchtigkeit gesättigtes anwenden. In diesem Falle muss die der Temperatur t entsprechende Elasticität des Wasserdampfes mit in Rechnung gezogen werden; bezeichnen wir sie mit dem Buchstaben f, so erhalten wir die Formel $= 100^0 \times \frac{p - f}{0,76} \times \frac{273}{273 + t}$

Die Normallösung von arseniger Säure wird bereitet, indem man 4,434 Grm. arsenige Säure in nicht ganz 900 C.C. mit chemisch reiner Salzsäure stark angesäuertem Wasser in der Hitze auflöst und nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser genau auf das Volumen von $^9/_{10}$ Liter bringt. Hiervon misst man in einer auf Auslauf calibrirten Pipette 10 C. C. ab, lässt in ein Becherglas auslaufen und setzt einige Tropfen Indiglösung hinzu. Man giebt anfangs rasch, zuletzt langsam aus einer in 200 Thln. getheilten (20 C. C. fassenden) Röhre oder Bürette (s. Bd. I, S. 900 Art. Analyse, volumetrische) so lange von der Normal-Chlorlösung hinzu, indem man durch Schwenken des Glases die Arsenlösung in fortdauernder Bewegung erhält, bis die blaue Farbe derselben blässer zu werden beginnt, fügt noch einige Tropfen Indiglösung hinzu und fährt langsam mit dem Zutröpfeln der Chlorlösung fort, bis plötzliche Entfärbung eintritt. Angenommen, man habe 111,1° der Normalchlorlösung verbraucht, so zeigt dies, dass die Arsen-

lösung um $\frac{11,1}{100} = \frac{1}{9}$ zu stark ist. Man hat aber zu der ersten Probe bereits 10 C. C. derselben verbraucht, dem Rückstand von 890 C. C. müssten 98,79 C. C. Wasser zugesetzt werden, um auf 988,79 C. C. verdünnt zu werden; da 100 C. C. der Arsenlösung auf 111,1 C. C. gebracht werden müssten um der Normal-Chlorlösung zu entsprechen, so müssen 890 C. C. Arsenlösung 98,79 C. C. Wasser zugefügt werden, um die Normallösung darzustellen $\left(\frac{111,1 \times 890}{100} = 988,79\right)$.

Man nimmt am besten einige C. C. Wasser weniger und versucht nochmals ob die Lösung genau mit der Normal-Chlorlösung stimmt, d. h. ob genau 1 C. C. der ersteren durch 1 C. C. der letzteren vollständig in Arsensäure übergeführt wird.

Ist die Lösung der arsenigen Säure genau und richtig bereitet, so ist die Prüfung jeder Sorte von Chlorkalk oder Chlorlösung leicht. Man wiegt 10 Grm. Chlorkalk ab, reibt diesen mit Wasser in einem Mörser an und spült alles sorgfältig in das Gefäss, welches ein Liter Flüssigkeit fasst, füllt dies bis zu der bezeichneten Stelle und schüttelt gut um. Hierauf füllt man die Bürette bis zum Nullpunkte, bringt in ein Becherglas 10 C. C. der Arsenlösung und färbt sie durch einige Tropfen Indiglösung blau. Indem man dies Glas beständig umschwenkt, giesst man langsam von der Chlorkalklösung hinzu, bis die blaue Farbe fast verschwindet, dann setzt man von Neuem einen Tropfen Indigsolution hinzu, tropft vorsichtig von der Chlorkalklösung hinein, bis die Färbung verschwindet, was nun ganz plötzlich geschieht, weshalb man sehr aufmerksam sein muss, nicht zu schnell und zuviel auf einmal auszugiessen, und liest nun die verbrauchte Menge von Graden der Chlorkalklösung an der Bürette ab. Die Angaben, welche man hier bei Zusatz von Chlorkalk zur arsenigen Säure über die Stärke des Chlorkalks erhält, sind nicht direct, sondern seine Stärke steht im umgekehrten Verhältniss zu der Anzahl von Maasstheilen der chlorhaltigen Lösung, welche man verbrauchte. Würde dagegen die Arsenlösung nach und nach einem bestimmten Maasse der Chlorkalklösung zugesetzt, so würde man in der verbrauchten Arsenlösung begreiflich directe Angaben über den Gehalt des Chlorkalks an Chlor erhalten. Bei diesem Verfahren fände aber der Nachtheil statt, dass durch die Säure sogleich Chlor in grosser Menge entbunden wird, welches, wenn noch nicht hinreichend arsenige Säure vorhanden ist, worauf es wirken kann, entweicht und daher zu geringe Angaben veranlasst.

Gesetzt man hätte bei der Probe 108° (10,8 C. C.) der Chlorkalklösung zur vollständigen Entfärbung bedurft, so wird der Chlorgehalt $100 \times \frac{100}{108} = 92,6$ Proc. sein. Hat man eine Chlorkalklösung zu untersuchen, so nimmt man je nach der Stärke derselben 1 oder 5 C. C. Normal-Arsenlösung, und verdünnt sie mit Wasser auf 10 C. C.; die verbrauchten Grade der Chlorflüssigkeiten werden dann mit 10 resp. 2 multiplicirt, und darauf wie gewöhnlich der Procentgehalt an Chlor berechnet. Seien nun z. B. auf 1 C. C. Arsenlösung 200 Grade Chlorkalklösung verbraucht, so ist der Procentgehalt begreiflich $= 100 \times \frac{100}{2000} = 5$ Proc.

Gay-Lussac[1]) hat, um die übrigens sehr einfache Rechnung zu ersparen, eine Tabelle berechnet, auf die wir verweisen müssen.

Folgende wenige Beispiele werden am besten erläutern, wie man sich in einzelnen Fällen dieser Probe zu bedienen hat und welche Resultate man dadurch erhält.

Man erinnere sich, dass man zur Ausmittelung der Stärke des Chlorkalks von demselben 10 Gramm nimmt, also $^1/_{100}$ Kilogramm. Wenn man also die Stärke oder den Gehalt eines Chlorkalks z. B. zu 95^0 gefunden hat, so wird ein Kilogramm desselben 9500^0 enthalten.

Um z. B. mit einem Chlorkalk von 95^0 150 Liter einer Auflösung von 15^0 zu erhalten sind $\frac{15 \times 150}{9500}$ oder $\frac{2250}{9500}$ Kil. = 237 Grm. Chlorkalk erforderlich.

Sind 150 Liter Chlorkalkauflösung von 15^0 gegeben, und sie sollen auf 40^0 gebracht werden, so hat man in der Auflösung $15^0 \times 150$ Liter = 2250^0 Chlor; man will haben $40^0 \times 150$ Liter = 6000^0; man muss also zusetzen 3750^0. Von 95grädigem Chlorkalk hat man also $\frac{3750}{9500}$ Kil. = 395 Gramm zuzusetzen.

Der Gehalt an Chlor nach Procenten. Die Anzahl von Graden nach Gay-Lussac, welche den Gehalt an Chlor angeben, entsprechen einer gleichen Anzahl von Litern trockenen Chlorgases bei 0^0 C. und 0,760 Met. in 1 Kil. Chlorkalk. Ein Liter Chlorgas wiegt bei Normal-Druck und -Temperatur 3,1648 Grm. Wenn daher der Gehalt des Chlorkalks 108^0 ist, so wird 1 Kil. $3{,}1648 \times 108$ Grm. = 341,8 Grm. oder 34,2 Gewichtsprocente Chlor enthalten. Im Allgemeinen erhält man die Gewichtsprocente p an Chlor, wenn man die Grade nach Gay-Lussac (g) multiplicirt mit 3,16482 und durch 10 dividirt; $p = \frac{3{,}16482 \times g}{10}$.

Vor einer Fehlerquelle[2]) bei der beschriebenen Prüfungsweise hat man sich zu hüten. Wird nämlich die Chlorkalklösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt sich der unterchlorigsaure Kalk, $CaO . ClO$, in chlorigsauren, $CaO . ClO_3$, und dieser zerstört bei Zusatz von Salzsäure augenblicklich die Indigtinctur, so dass also dieses Mittel zur Beurtheilung des Zeitpunktes, wo die arsenige Säure in Arsensäure übergegangen ist, seinen Werth verliert. Das salpetersaure Quecksilberoxydul verhält sich aber gleich gegen beide Oxydationsstufen des Chlors. Uebrigens findet die merkwürdige Verwandlung des unterchlorigsauren Salzes in chlorigsaures nur im directen aber keineswegs im zerstreuten Sonnenlichte statt, sie ist also leicht zu vermeiden und verringert nicht die Anwendbarkeit der arsenigen Säure als chlorometrisches Mittel, wenn man nur die zu prüfende Lösung gegen die directen Sonnenstrahlen schützt,

Penot[3]) hat Gay-Lussac's Verfahren dadurch verbessert,

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 225; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVIII, S. 21. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 124. — [3]) Bullet. de la soc. de Mulhouse 1852, Nr. 118; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 134.

dass er die arsenige Säure in alkalischer Lösung anwendet. Er löst 4,434 Grm. reine arsenige Säure nebst 13 Grm. reinem krystallisirten kohlensauren Natron in etwa 700 C. C. Wasser in der Wärme und bringt die kalte Mischung durch Wasserzusatz genau auf das Volumen von 1000 C. C. Zur Prüfung verwendet er 10 Grm. Chlorkalk in 1 Liter Wasser und setzt so lange von der in einer hunderttheiligen Röhre enthaltenen arsenigen Lösung hinzu, als noch ein farbloses jodirtes Stärkepapier durch Betupfen mit der Mischung gebläut wird. Sobald die Mischung das Jodpapier nicht mehr bläut, liest man an der Maassröhre die verbrauchten Grade ab. Sie drücken direct die Anzahl der Liter Chlorgas, welche in einem Kilogramm Chlorkalk enthalten sind, aus.

Das farblose Jodstärkepapier stellt man am besten dar, indem man in frischem dünnen Stärkekleister, aus 1 Grm. Stärke und $^1/_2$ Grm. doppelt-kohlensaurem Natron in 100 C. C. Wasser bereitet, etwa 1 Grm. Jodkalium auflöst und damit weisses Papier bestreicht, welches man rasch im Dunklen trocknet. Ebensogut kann man frisch bereiteten Stärkekleister, mit etwas Jodkalium versetzt auf einem Porcellanteller gestrichen, benutzen.

Das kohlensaure Natron, welches bei dieser Probe benutzt wird, muss durchaus frei von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz sein (nach Zusatz von Stärke zu dem Salz muss bei Zusatz von wenig Jodlösung sogleich eine blaue Färbung entstehen), man nimmt daher am besten aus doppelt-kohlensaurem Natron dargestelltes.

Mohr[1]) hat Penot's Methode dahin abgeändert, dass er einen Ueberschuss von titrirter alkalischer Arseniklösung zusetzt, dann Stärkekleister und endlich eine titrirte Jodlösung zufügt, bis diese die blaue Färbung hervorruft (s. Art. Analyse, volumetrische, Bd. I, S. 920 u. ff.)

Price[2]) versetzt die zu prüfende chlorhaltige Lösung ebenfalls mit einem Ueberschuss von alkalischer arsenigsaurer Lösung und bestimmt den Rest von arseniger Säure mit übermangansaurem Kali. Man sieht in der That nicht ein, weshalb man von unbeständigen titrirten Lösungen Gebrauch machen soll, wo die beständige mit reinem kohlensauren Natron bereitete Lösung von arseniger Säure nach Penot's Verfahren ganz genaue Resultate liefert, falls man sich nur überzeugt hat, dass ihr Titer richtig gestellt war, und sich hütet, unachtsamer Weise einen Ueberschuss zuzusetzen. Sollte man die grösste Genauigkeit erzielen wollen, so wird man nur die Penot'sche Probe zweimal machen, was schneller gelingt als alle anderen Vorschriften.

Wagner[3]) beschreibt eine Abänderung der von Mohr vorgeschlagenen, der Bunsen'schen ähnlichen Chlorbestimmung (s. Bd. I, S. 921). Er bringt 10 Grm. abgewogenen Chlorkalk mit 5 bis 10^{mm} langen Stückchen von Glasstäben nebst etwas Wasser in eine 1 Liter fassende Flasche von starkem Glas, schüttelt bis der Chlorkalk gelöst und fein vertheilt ist, füllt die Flasche bis zur Marke mit Wasser an und setzt noch soviel Wasser zu, als dem Volumen der Glasstücke entspricht, was man vor ihrer Anwendung leicht ermittelt, indem man sie in eine graduirte Maassröhre wirft, welche ein abgemessenes Volumen

---

[1]) Lehrb. d. chem. annal. Titrirmeth. Braunschweig 1855, Bd. I, S. 315.
[2]) Chem. Gaz. 1853, p. 265; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 36.
[3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 146.

Wasser enthält, und zusieht, um wieviel Theilstriche höher das Wasser nach dem Einwerfen der Glasstücke, in der Röhre steht. 100 C. C. Chlorkalklösung, welche 1 Grm. Chlorkalk enthalten, werden abgemessen und mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Jodkaliumlösung versetzt. Zu dieser Mischung giesst man unter fortwährendem Umschwenken verdünnte reine Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche man mit einer entsprechend gestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natron farblos titrirt. Die Jodkaliumlösung enthält in 100 C. C. 10 Grm. Jodkalium, man wendet 25 C. C. auf 100 C. C. Chlorkalklösung an. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons enthält 24,8 Grm. im Liter. Diese Probe ist rasch auszuführen und die unangenehme Anwendung der giftigen Arsensäure vermieden.

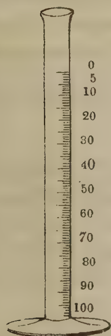
Die anderen beiden von Gay-Lussac vorgeschlagenen Prüfungsmethoden mit Ferrocyankalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul werden selten angewandt und besitzen keine besonderen Vorzüge, daher es nicht nöthig erscheint, sie hier näher zu beschreiben.

Alle diese Methoden sind nicht sehr einfach, und die erlangten Resultate nur bei grosser Sorgfalt so genau als die, welche man nach einer von Otto in seiner Bearbeitung von Graham's Lehrbuche beschriebenen Verfahrungsweise leicht und sicher erhält.

Diese Methode beruht auf dem Umstande, dass das bleichende Chlor des Chlorkalkes das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt $(6\,FeO\,.\,SO_3) + 3\,Cl = 2\,(Fe_2O_3\,.\,3\,SO_3) + Fe_2Cl_3$. Danach sind auf je 39 Gewichtstheile Eisenvitriol 5 Thle. Chlor erforderlich. Das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisenvitriol) zu den chlorimetrischen Versuchen stellt man sich dar durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol (s. Bd. VII, S. 529).

Zu dem chlorimetrischen Versuche werden 39 Gran Eisenvitriol in ungefähr 4 Loth Wasser in einem Becherglase oder Cylinder durch Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöst und mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Hierauf schüttet man 50 Gran des zu prüfenden Chlorkalks in einen Porcellan- oder Serpentinmörser, zerreibt dieselben aufs sorgfältigste mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser, giesst die milchige Flüssigkeit in eine hunderttheilige Glasröhre (Fig. 27), welche ungefähr 110 C.C. fasst, spült den Mörser mit etwas Wasser nach, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass das Alkalimeter bis 0 angefüllt ist, und mischt den Inhalt. Man giesst nun von der Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu der Eisenvitriolauflösung, bis dieselbe vollständig in eine Eisenoxydauflösung verwandelt worden ist. Die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wird sehr leicht mit Hülfe von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium) ermittelt, welches nur mit Eisenoxydullösung aber nicht mit Eisenoxydlösung einen berlinerblauen Niederschlag hervorbringt. Man löst ein Körnchen dieses Salzes in ein wenig Wasser auf und besprengt einen Porcellanteller mit Tropfen dieser Auflösung. Nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung und Umrühren mit dem Glasstabe taucht man diesen in einen auf dem Teller befindli-

Fig. 27.



chen Tropfen. So lange ein blauer Niederschlag in dem Tropfen entsteht, muss noch Chlorkalkflüssigkeit zugegeben werden; sobald aber anstatt des blauen Niederschlags eine braune Färbung erzeugt wird, ist das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd umgeändert. Je reicher der Chlorkalk an der bleichenden Chlorverbindung war, um desto weniger Grade sind begreiflich verbraucht worden. Nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde. Wenn dieser Geruch nach dem Umrühren schnell wieder verschwindet, braucht man mit dem ferneren Zugiessen nicht sehr ängstlich zu sein, man hat dann selbst noch nicht einmal nöthig, die angegebene Prüfung zu machen; sobald aber der Chlorgeruch langsam verschwindet, darf man die Prüfung nicht unterlassen, der Geübte kann mit Sicherheit bloss den Geruch als Anhaltspunkt benutzen. Bleibt nach dem letzten Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung, nach starkem Umrühren, noch ein schwacher Chlorgeruch, so ist die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd vollständig erfolgt. Den Chlorgehalt des Chlorkalks findet man nach beendetem Versuche durch eine einfache Rechnung. Man hat nämlich aus den verbrauchten Graden (g) der Chlorkalklösung, welche 5 Gran Chlor enthalten, den ganzen Gehalt an Chlor in 100 Graden Chlorkalk zu berechnen: $x = \frac{5 \times 100}{g}$. Da 50 Gran Chlorkalk genommen werden, so ist $x \times 2$ der Procentgehalt an Chlor. Sind z. B. zur Oxydation der 39 Gran Eisenvitriol verbraucht worden 36 Grade der Chlorkalkflüssigkeit, so hat man $x = 13{,}89$ oder 27,78 Proc. bleichendes Chlor. Die Rechnung kann noch vereinfacht werden; man hat nämlich, um den Procentgehalt zu erfahren, nur die Zahl 1000 ($= 2 \times 5 \times 100$) durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren; in unserm Falle also $\frac{1000}{36} = 27{,}78$. Sind bei dem Versuch 80 Grade der Chlorflüssigkeit verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk $\frac{1000}{80} = 12{,}5$ [1]) Procent Chlor.

Statt der oben angegebenen Gewichte kann man 1,566 Grm. Eisenvitriol nehmen; und auf der anderen Seite mit 2 Grm. Chlorkalk 100 Vol. Lösung darstellen. — 1,566 Grm. Eisenvitriol erfordern 0,200 Grm. Chlor. Danach ergiebt sich die Rechnung sehr einfach, da die verbrauchte Menge Chlorkalk also die angegebene Menge Chlor enthält. Die empirische Regel ist hier auch der Procentgehalt $p = \frac{1000}{g}$, wo g die Anzahl der von 100 gleichen Volumen verbrauchten Theile ausdrückt.

Bei sehr gutem Chlorkalk kann man die Menge des Eisenvitriols verdoppeln, um eine grössere Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit zu verbrauchen, wodurch der unvermeidliche Versuchsfehler kleiner wird; man muss dann aber bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 setzen. Von Chlorkalk, welcher weniger als 10 Proc. Chlor

---

[1]) Eine Tabelle zur Ersparung dieser übrigens so einfachen Rechnung findet sich in Otto-Graham's Lehrbuch, 3te Aufl. Bd. II, 2, S. 428.

enthält, muss man dagegen das Doppelte zum Versuche anwenden, und die gefundenen Procente halbiren; oder $\frac{500}{g}$ nehmen.

Versuche haben gezeigt, dass ungeachtet des Ansäuerns der Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure (das man aber auch unterlassen kann) während der kurzen Zeit, welche die Probe erfordert, der etwaige Gehalt des Chlorkalkes an chlorsaurem Kalke nicht bemerkbar oxydirend auf den Eisenvitriol wirkt. Als 50 Gran eines Chlorkalkes erst für sich und dann mit chlorsaurem Kali gemengt geprüft wurden, ergab sich der Chlorgehalt in beiden Fällen gleich gross, aber die nach Beendigung des Versuches im zweiten Falle erhaltene Eisenoxydauflösung entwickelte beim Erwärmen so viel Chlor (aus dem chlorsauren Salze), dass durch dasselbe noch eine beträchtliche Menge Eisenvitriol höher oxydirt werden konnte. Dass diese Prüfungsmethode den Anforderungen der Technik vollkommen entspricht, zeigen auch Claude's[1]) Versuche, welche, nach verschiedenen Methoden bei vielen Chlorkalkproben angestellt, das Gegentheil beweisen sollen. Statt des Eisenvitriols kann man zweckmässig schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (s. Art. Braunstein 2te Aufl. Bd. II, 2, S. 365) anwenden.

Damit bei den chlorimetrischen Versuchen der Zeitpunkt, bei welchem die Umänderung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd erfolgt ist, durch das rothe Blutlaugensalz mit Leichtigkeit und Sicherheit gefunden werden kann, ist es nothwendig, dass dies Salz vollkommen frei ist von gelbem Blutlaugensalze (Ferrocyankalium). Ist letzteres Salz in geringer Menge dabei, so kommt nie die oben erwähnte braune Färbung zum Vorschein, sondern es erscheint, wenn die Oxydation vollständig ist, eine grünliche und bläulich grüne Färbung, welche den Geübten zwar nicht leicht stört, welche den Ungeübten aber leicht irre führen kann. Das rothe Blutlaugensalz ist rein, wenn seine Lösung in einer Eisenoxydlösung keine Spur einer blauen Färbung hervorbringt.

Runge[2]) macht den Vorschlag, das durch den Chlorgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit oxydirbare Eisen nach der von Fuchs angegebenen Methode, die auf dem Verhalten des Kupfers zu Eisenoxyd beruht, zu bestimmen. Eine abgewogene Menge Chlorkalk wird mit Wasser übergossen und Eisenoxydullösung oder Einfach-Chloreisen und Salzsäure, beide im Ueberschuss, zugesetzt. Es entwickelt sich kein Chlor, sondern es bildet sich eine dem Chlorgehalt entsprechende Menge Eisenoxyd. Man bringt nun ein gewogenes blankes Kupferblech hinein und kocht so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine gelblichgrüne übergegangen ist, dann nimmt man das Kupfer heraus, wäscht es ab, wiegt wieder und berechnet nach dem Gewichtsverlust den Chlorgehalt. 100 Gewichtsverlust entsprechen 55,9 Thln. Chlor. Der Versuch wird am besten in einem Kolben oder einer Retorte mit langem Halse vorgenommen; nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf dem Sandbade ist die Reaction längstens beendigt. Diese Probe ist aber weniger einfach, weniger genau und zeitraubender als die von Gay-Lussac und Graham-Otto.

Schabus[3]) lässt Chlorkalk (1,062 Grm.) mit Wasser anrühren

---

[1]) Kunst- u. Gewerbebl. 1854, S. 661. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 617 — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 134; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 360.

und in eine überschüssigen Eisenvitriol (8,34 Grm.) enthaltende Lösung giessen. Er ermittelt dann durch Zusatz einer titrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, wie viel Eisenoxydul noch nicht durch das Chlor in Oxyd verwandelt worden war. Seine titrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali enthält 14,77 Grm. des Salzes in einem Liter Wasser, entsprechend 16,8 Grm. Eisen. Auf diese Weise erhält man direct die Procente an wirksamem Chlor, wenn man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten chromsauren Kalilösung von 100 abzieht. Diese Methode kann bei guter Ausführung etwas genauere Resultate geben als die Otto'sche, weil die chlorhaltige Lösung mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol vermischt und dadurch das Entweichen von Chlor unmöglich gemacht wird, auch ein geringer Oxydgehalt des Vitriols einen geringeren Fehler als bei jener Methode verursacht. Aber die Schwierigkeit, falls es auf genaue und übereinstimmende Resultate ankommt, bleibt dieselbe, weil diese zumeist darin besteht, dass es nicht leicht ist, den Eisenvitriol völlig trocken und doch auch nicht theilweise seines Krystallwassers beraubt oder oxydirt zu erhalten. *V.*

Chlorindatmit s. unter Indigblau Bd. IV, S. 21.

Chlorinden s. Bd. IV, S. 59.

Chlorindopten s. Bd. IV, S. 21.

Chlorindoptensäure, syn. Chlorphenissäure und Chlorphenussäure s. Trichlorphenylsäure unter Phenylsäure Bd. VI, S. 197 u. 199.

Chlorine, syn. Chlor.

Chlorit, prismatischer Talkglimmer, Ogkoit, Lophoit, Delessit, Helminth, Ripidolith zum Theil, *Chlorite*, *Talc chlorite*, mit dem Ripidolith oder Klinochlor früher zusammen als eine Species betrachtet, jedoch von diesem durch seine Krystallgestalten verschieden, krystallisirt hexagonal und bildet in der Regel tafelförmige Krystalle, hexagonale Tafeln mit geraden Randflächen $0P . \infty P$ oder hexagonale Tafeln mit zugeschärften Rändern $0P . P$, wo P eine hexagonale Pyramide mit dem Seitenkantenwinkel $= 106^0\ 50'$ und dem Endkantenwinkel $= 132^0\ 40'$ darstellt; ausser diesen Flächen kommen auch noch andere untergeordnet vor. Die Krystalle sind einzeln aufgewachsen oder mannigfach gruppirt, kugelförmig, kegel-, wulst-, kammförmig und dergleichen, oder bilden derbe, krystallinischblätterige bis schuppige oder erdige Massen, oder kommen als Schiefer (Chloritschiefer) vor; oft sind auch die schuppigen Krystalloïde auf anderen Mineralen als dünner Ueberzug aufgewachsen oder einzeln aufgestreut. Die Spaltbarkeit ist vollkommen parallel der Basisfläche, dünne Blättchen sind biegsam, aber nicht elastisch; das Mineral ist milde, die Härte = 1,0 bis 2,0; das specif. Gewicht = 2,77 bis 2,95. Die Farbe ist vorherrschend grün, lauch-, seladon-, berg-, oliven-, pistazien- bis schwärzlich grün, die Farbe des Strichpulvers lichter, kleine Krystalle sind dichromatisch, senkrecht gegen die Hauptachse gesehen, roth durchscheinend, der Glanz ist auf den Basisflächen und den

ihnen parallelen Spaltungsflächen perlmutterartig, auf anderen Krystallflächen glas- bis wachsartig, die Durchsichtigkeit gering, indem nur dünne Blättchen durchsichtig sind; die Krystalle gewöhnlich nur durchscheinend oder an den Kanten durchscheinend. Der Chlorit giebt im Kolben erhitzt Wasser, ist vor dem Löthrohre schwer zu schwarzer, oft magnetischer Schlacke schmelzbar, giebt mit Flüssen Eisen-, seltener Chromreaction, und ist durch concentrirte Schwefelsäure vollkommen zersetzbar. Obgleich zahlreiche Analysen von dieser Mineralspecies bekannt sind, so haben dieselben grosse Verschiedenheiten gezeigt. Die wesentlichen Bestandtheile sind Magnesia, Thonerde, Kieselsäure und Wasser, wozu noch besonders wechselnde Mengen von Eisenoxydul und Eisenoxyd kommen, welche zuweilen nicht unbedeutend sind, wie in dem sogenannten Delessit (*Chlorite ferrugineuse*), oder auch noch geringe Mengen von Mangan- und Chromoxyden. Man hat versucht, durch verschiedene Formeln die Zusammensetzung dieses Minerals auszudrücken; vielen Analysen entspricht die Formel $6\,(RO\,.\,\text{Ħ}O) + 3\,(\text{Ħ}O\,.\,R_2O_3) + 4\,(MgO\,.\,SiO_3)$; namentlich wurden die Formeln durch die Versuche vermehrt, den Chlorit und Klinochlor (oder Ripidolith) durch dieselbe Formel auszudrücken, oder durch verschiedene Formeln die auch durch die Krystallisation gegebene Verschiedenheit zu bestätigen. Chlorite wurden analysirt von F. v. Kobell[1]) der vom Greiner, aus dem Zillerthale und von Rauris in Tyrol, von Varrentrapp[2]) der vom St. Gotthard, von Berthier[3]), von Varrentrapp[4]) der schiefrige von Pfitsch in Tyrol, von Marignac[5]) der aus der Gegend von St. Christophe im Thale von Bourg d'Oisans, der vom Fusse der Berge *des Sept Lacs* zwischen Allevard und Allemont im Dauphiné, von Delesse[6]) der Eisenchlorit oder Delessit von Belfahy in den Vogesen, von C. v. Hauer[7]) der von den Grabner Wiesen in Obersteiermark, von L. Smith[8]) der von Gumuch-Dagh in Kleinasien, von Delesse[9]) der vom Pass Pertuis bei Liesey in den Vogesen. *K.*

Chloriterde ist erdiger Chlorit, im älteren Sinne des Namens, ohne Rücksicht auf die Spaltung in Chlorit und Klinochlor, weil in dem erdigen Zustande die Entscheidung für eine oder die andere Species kaum möglich ist. *K.*

Chloritoïd, Chloritspath, Barytophyllit, Sismondin, $3\,(FeO\,.\,\text{Ħ}O) + 3\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_3$, ein im Aussehen dem Chlorit ähnliches, in einer Richtung vollkommen spaltbares Mineral, welches krystallinischblättrig, derb, in krystallinisch grosskörnigen Massen, krummschalig abgesonderten Aggregaten, einzeln eingewachsenen Lamellen vorkommt, zum Unterschiede von Chlorit spröde und nicht biegsam ist, die Härte = 5,0 bis 6,0 und das specif. Gewicht = 3,55 hat. Es ist schwärzlich- bis dunkel lauchgrün, perlmutterartig glänzend, undurchsichtig oder in dünnen Lamellen durchscheinend, hat grünlich weisses Strichpulver. Im Kolben erhitzt giebt es Wasser, vor dem Löthrohre ist es, anfangs verblassend, an den Kanten schwer schmelzbar zu schwar-

[1]) Kastner's Archiv Bd. XII, S. 42; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 470. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 189. — [3]) Beudant, Traité de min. T. II, p. 130. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 189. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 56. — [6]) Annal. des mines T. XII, p. 221. — [7]) Kenngott's Uebers. 1854, S. 65. — [8]) Annal. des mines T. XVIII, p. 304. — [9]) Annal. des mines T. XVIII, p. 321.

zem magnetischen Glase und wird von Säuren nicht angegriffen. Der Chloritoïd von Mamorskoi unweit Kassoibrod bei Katharinenburg am Ural wurde von Bonsdorf[1]), von Erdmann[2]), von Gerathewohl[3]), von R. Hermann[4]), von F. v. Kobell[5]), der von Gumuch Dagh in Kleinasien von L. Smith[6]), der von Pregratten in Tyrol von F. v. Kobell[7]), der von St. Marcell in Piemont von demselben[8]), von Delesse[9]) analysirt, und die wesentlichen Bestandtheile, Thonerde mit wenig Eisenoxyd, Kieselsäure, Eisenoxydul mit wenig Magnesia, und Wasser ergaben die obige Formel. Ausser den angeführten Orten hat er sich auch, nach Wiser, im Saasthale in der Schweiz gefunden[10]). *K.*

Chloritschiefer wird der Chlorit genannt, wenn er als Gebirgsmasse vorkommt, doch werden davon nicht diejenigen Vorkommnisse getrennt, welche auf gleiche Weise durch den nahe verwandten, früher auch Chlorit genannnten Klinochlor (oder Ripidolith) gebildet werden, da ohne dies bei dem Vorkommen als schiefrige Gebirgsmasse die Trennung nicht genau durchgeführt werden kann. *K.*

Chloritspath, syn. Chloritoïd.

Chlorkalk, Bleichkalk, unterchlorigsaurer Kalk, Bleichpulver, *Chlorure de chaux*, *Chloride of lime*, *Bleaching powder*, das Product der Einwirkung von Chlorgas auf Kalkhydrat; er besteht aus unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium ($CaO . ClO + Ca Cl$). Wenn Kalkhydrat, in Wasser vertheilt, mit Chlorgas gesättigt wird, wird dieser Formel entsprechend Chlor aufgenommen. Wird dagegen pulverförmiges Kalkhydrat, welches 6 bis 8 Proc. Wasser mehr als das bei 100° C. getrocknete Hydrat enthält, der Einwirkung von Chlorgas bei einer Temperatur unter 20° C. ausgesetzt, so nimmt es höchstens so viel auf, dass sein Chlorgehalt der Formel $4 CaO + 2 Cl + 4 HO$ oder $CaO . ClO + CaCl + 2 (CaO . HO) + 2 HO$ entspricht. Man hat angegeben, dass dies seinen Grund darin habe, dass das Chlor nicht vermöge, sich bildendes basisches Chlorcalcium zu zerlegen. Bolley[11]) hat aber durch den Versuch nachgewiesen, dass krystallisirtes basisches Chlorcalcium leicht Chlor absorbirt. (Die verschiedenen über seine Constitution aufgestellten Ansichten s. d. Art. unterchlorige Säure, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1141 und Fresenius[12].)

Die Darstellung des Chlorkalks zerfällt in drei Operationen: 1. die Darstellung von Kalkhydrat; 2. die Entwickelung des Chlorgases und 3. die Absorption desselben durch das Kalkhydrat, die eigentliche Chlorkalkfabrikation.

Zu der Bereitung des geeigneten Kalkhydrats muss man Kalksteine wählen, die möglichst frei von fremden Bestandtheilen sind. Kalksteine mit einem irgend beträchtlichen Thongehalt sind nicht nur deshalb zu verwerfen, weil derselbe als unnützer Ballast in das Präparat gelangt, sondern diese Thone sind fast stets stark durch Eisengehalt

---

[1]) G. Rose, Reise im Ural Bd. I, S. 253. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 89. — [3]) Ebend. Bd. XXXIV, S. 454. — [4]) Ebendas. Bd. LIII, S. 13. — [5]) Ebendas. Bd. LVIII, S. 40. — [6]) Annal. des mines T. XVIII, p. 300. — [7]) Sillim. Amer. Journ. T. XVIII, p. 272. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 39. — [9]) v. Leonh. N. Jahrb. d. Mineral. 1852, S. 702. — [10]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 334. — [11]) Schweiz. polyt. Zeitschr. 1859, Bd. IV, S. 54; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 201. — [12]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 324.

gefärbt, was nicht gestattet, einen weissen Chlorkalk zu gewinnen. Ein Magnesiagehalt der Kalksteine bedingt ein sehr leichtes Feuchtwerden und eine unaufhaltsame Zersetzung des Präparates, wahrscheinlich wegen der leichten Zersetzbarkeit der unterchlorigsauren Magnesia und der leichten Zerfliesslichkeit des Chlormagnesiums.

Die praktische Erfahrung hat gezeigt, dass man haltbaren Chlorkalk nur mit Kalk aus Kreide, oder noch besser mit Kalktuffsteinen bereiten kann. Man löscht den frischen gut gebrannten Kalk, den man durch Aussuchen von allen zu stark und zu schwach gebrannten, sowie von den verunreinigten Stücken befreit hat, indem man ihn auf eine grosse siebartig durchlöcherte und an drei Seiten mit aufgebogenem Rande versehene Schaufel bringt, und auf dieser in eine grössere Menge Wasser taucht. Sobald der Kalk sich im Wasser so stark erhitzt hat, dass dieses aufpoltert, wirft man ihn auf einen Fussboden und fasst mit der Schaufel eine neue Portion gebrannten Kalk, mit der man auf gleiche Weise verfährt. Ist die ganze Masse des gelöschten Kalkes auf einen Haufen geworfen, wo sie sich vollends zu einem trockenen Pulver löscht, so breitet man denselben etwa 4 Centim. hoch aus und lässt denselben einige Stunden liegen und abkühlen; dann wird derselbe zu einem Haufen aufgeschaufelt und durch ein sehr feines grosses rotirendes Sieb gebeutelt. Die zurückbleibenden härteren Stücke, Pillen genannt, fallen an der Seite aus dem in einem luftdichten Kasten schiefliegenden Siebe heraus; sie werden in ein starkes Fass, welches um seine Achse rotiren kann, mit etwa einem Dutzend sechs- oder achtpfündiger Kanonenkugeln gebracht und bei der Rotation durch die Kugeln grösstentheils in feines Pulver verwandelt und nach dem Sieben das Kalkhydratpulver beigemengt. Ohne diese Mengung würde man Chlorkalk von sehr verschiedener Dichtigkeit erhalten. Nach Houtton Labillardière's soll Kalkhydrat, welches gerade nur die zu seiner Constitution erforderliche Menge Wasser enthält, am geeignetsten sein, einen starken haltbaren Chlorkalk zu liefern. Graham [1]) und später Merz [2]) haben nachgewiesen, dass bei 100° C. getrocknetes Kalkhydrat jedoch nur Spuren von Chlor absorbirt; Graham giebt aber an, dass über Schwefelsäure getrocknetes Kalkhydrat sich in dem Zustande befinde, wo es am meisten Chlor aufzunehmen vermag.

In der Praxis hält man darauf, dass das anzuwendende Kalkhydrat um 6 bis 8 Proc. mehr Wasser enthalte als das bei 100° C. getrocknete, aber nicht mehr, weil sonst kein haltbarer Chlorkalk erzielt wird. Deshalb muss das gut umgeschaufelte Kalkhydrat vor dem Einbringen in die Absorptionskammern immer auf seinen Wassergehalt untersucht werden, indem man eine Probe einige Zeit einer Temperatur von 100° bis 110° C. aussetzt. Einige glauben, dass das Kalkhydrat nicht dem Sonnenschein auch nicht dem Tageslicht darf ausgesetzt werden wenn man starken und haltbaren Chlorkalk haben will.

Chlorbereitung. Die Darstellung des Chlorkalks findet jetzt gewöhnlich nur in Sodafabriken statt, um die Salzsäure zu verwerthen (s. Bd. VIII, S. 7); man erhält das Chlor hier durch Erhitzen derselben mit Braunstein.

Früher führte man diese Operation häufig in bleiernen Blasen aus,

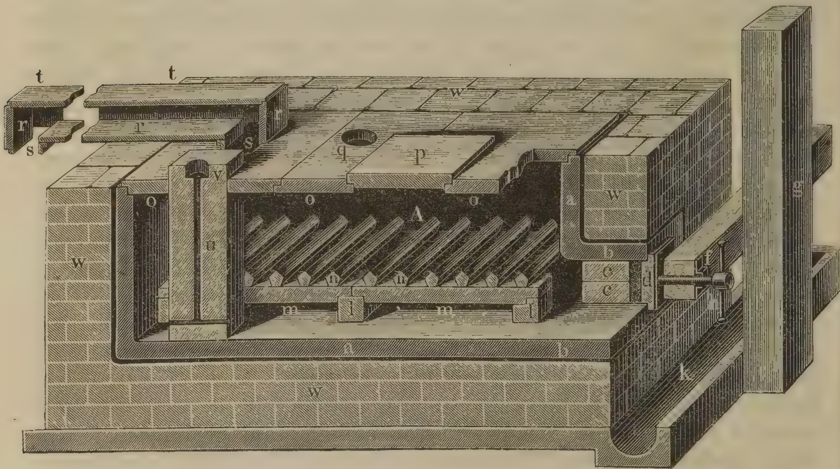
---

[1]) Otto-Graham, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. Bd. II, S. 419. — [2]) Schweizer, polyt. Zeitschr. 1859, Bd. IV, S. 82; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 358.

welche mit einem Rührwerke versehen und von einem Mantel umgeben waren, in den man heisse Wasserdämpfe leitete. Der Braunstein wurde gepulvert und Salzsäure nur bis zu etwa 16° B. concentrirt angewandt, die Mischung zeitweilig gerührt und die Erwärmung vorgenommen, wenn in der Kälte die Chlorentwickelung zu langsam wurde.

Jetzt pflegt man in der Regel Gefässe aus Sandstein, die man in Theer gekocht hat, anzuwenden. Der Theer durchdringt die meisten Arten von Sandstein bei längerem Kochen, selbst wenn sie fussdick sind, vollständig, und giebt ihnen eine grosse Härte und Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten, auch eine fast völlige Unzerstörbarkeit durch Säuren, und macht sie besser die Erhitzung ertragen ohne zu springen. Fig. 28 *A* ist das grosse aus einem Stück Sandstein gebildete Entwickelungsgefäss, etwa 2 Meter lang, auf 1,1 Meter breit und 0,75 Meter

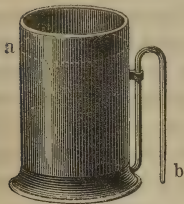
Fig. 28.



hoch. Die Wände *aa* sind 15 bis 20 Centim. stark. An der einen schmalen Seite ist ein Hals von circa 35 Centim. Länge, 50 Centim. Breite, 45 Centim. Höhe stehen gelassen, derselbe hat eine viereckige Durchbohrung von 15 Centim. Höhe und 20 Centim. Breite zum Entleeren des Gefässes. Während der Operation ist dieser Canal verschlossen, indem zuerst ein Paar Backsteine *c c* mit Lehm eingesetzt werden. Davor wird eine Lage Lehm gebracht und dann der Sandstein *d*, auf den Kanten mit Lehm bestrichen, vorgesetzt und gegengedrückt. Auf diesem befindet sich eine starke eiserne Platte, welche verhindert, dass die Schraube *h* den Stein *d* beim Anziehen beschädige. Die Schraube *h* geht durch den 20 Centim. starken Balken *f* und die Eisenplatte *i*, welche die Mutter für die Schraube bildet. Beim Anziehen von *h* drängt sich *f* fest gegen die Ständer *gg* und presst *d* in seinen Sitz. Sobald *h* gelöst wird, ist *f* leicht hinter *g* hervorzuziehen. Es liegt dann die Oeffnung ganz frei, so dass der abdestillirte Inhalt des Steines in dem Canal *k* abfliessen und der Stein bequem gereinigt und abgespült werden kann. Auf drei 10 Centim. hohen Unterlagen *ll* liegen die sechs Rostbalken *mm*, welche die ebenfalls aus in Theer gekochtem Sandstein gebildeten Roststäbe *nn* von fünfseitigem Durchschnitt tragen. Das Entwickelungsgefäss ist oben durch drei Steinplatten *o o* ge-

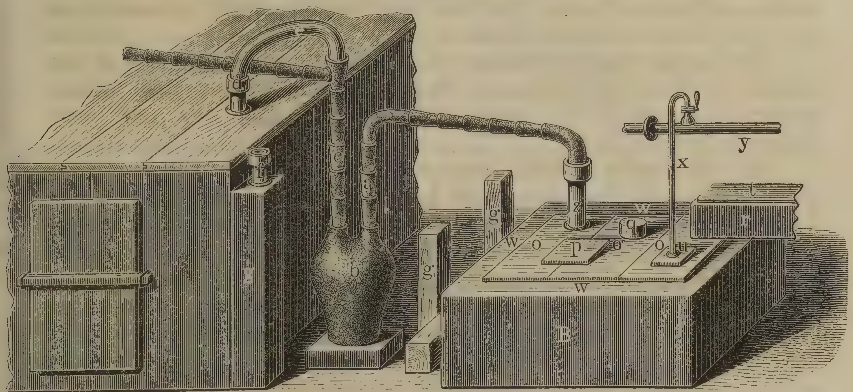
schlossen; *p* ist ein Mannloch, durch welches man den Braunstein einträgt; *q* ein mit einem Sandsteinstöpsel verschliessbares Loch zum Eingiessen der Salzsäure, *r* ein Trog aus Sandstein, der an seiner unteren Seite die Oeffnungen *ss* hat und durch Auflegen der Deckelplatten *tt* in eine Röhre umgewandelt wird, welche die Chlordämpfe von *A* in den zweiten gleich eingerichteten Entwickelungsapparat führt (s. Fig. 30). — Das säulenförmige Sandsteinstück *u*, von 20 Centim. Dicke, ist senkrecht durchbohrt, 5 Centim. von seinem unteren Ende aber horizontal, so dass, wenn in die Erweiterung *v* der Durchbohrung ein Bleirohr eingekittet wird, Dampf durch dasselbe in den Entwickelungsapparat eingeführt werden kann. Der ganze Apparat ist von einem etwa 25 Centim. starken Backsteinmauerwerk *w* umschlossen, welches einen Zwischenraum von 2 Centim. lässt, der mit zu Pech gekochtem Theer heiss ausgefüllt ist.

Fig. 29.



Nachdem der Braunstein in Stücken, etwa 10 Ctr. für einen einzelnen Steintrog von der bezeichneten Grösse, durch *p* (Fig. 28) eingebracht ist, wird diese Oeffnung mit Hülfe von Kitt (aus gleichen Theilen Mennige und Pfeifenthon mit Leinöl), verschlossen. Je nachdem der Braunstein dichter oder fester, leichter oder schwieriger zersetzbar ist, kann man sofort alle Salzsäure durch *q* eingiessen oder nur nach und nach. Es geschieht dies mit Hülfe eines bleiernen Gefässes, Fig. 29, welches leer auf den Apparat gestellt wird, so dass das Ende der heberförmigen Röhre *b* über der Oeffnung *q* steht. Sobald dann bis an den

Fig. 30.



Strich *a* Salzsäure eingegossen wird, läuft diese vollständig durch *b* in das Entwickelungsgefäss auf den Braunstein, schlämmt die feinen Theile desselben durch den Rost, während die grösseren darauf liegen bleiben. Bei porösem leicht zersetzbarem Braunstein wird der Apparat 12 Stunden lang hinreichend Chlor entwickeln. Nach Ablauf dieser Zeit giebt man einen raschen Dampfstrahl durch die Röhren *xy* (Fig. 30). Man leitet jedoch nur Dampf ein, bis die Temperatur der Säure in *B* auf 35° bis 37° C. gestiegen. Nach zwei Stunden steigert man die Temperatur um etwa 12° C. u. s. f.; schliesslich nach 24 bis 30 Stunden auf etwa 90° C.

Um zu beurtheilen, wie weit die Säure im Stein ausgenutzt ist,

bedient man sich der Kieffer'schen [1]) Methode. Man löst Kupfervitriol in Wasser, versetzt mit Ammoniak, bis eine klare dunkelblaue Lösung entstanden ist. Man verdünnt diese Lösung, bis sie mit der Normalschwefelsäure correspondirt. Von der manganhaltigen Salzsäure hebt man durch *q* eine Probe heraus. 3,6 CC. der Flüssigkeit werden abgemessen, stark mit Wasser verdünnt und nun mit der titrirten ammoniakalischen Kupferlösung versetzt. Man nimmt an, dass die Operation genügend weit vorgeschritten, die Salzsäure befriedigend ausgenutzt sei, wenn die Flüssigkeit nur noch den Zusatz von 2 bis 3 CC. der titrirten ammoniakalischen Kupferlösung verträgt, bevor sich ein bleibender Kupferoxydniederschlag bildet.

Sobald der Apparat abgetrieben, verbindet man das Rohr *c* mit dem Rohr *f*, indem man das Uförmige Rohr *e* von *d* abhebt und auf *f* aufsetzt. Zugleich bedeckt man *d* mit einem in den Wasserverschluss reichenden Deckel. *g* ist ein Canal, der mit dem grossen Schornstein in Verbindung steht und daher die Luft ansaugt, welche, sobald *q* geöffnet wird, durch *AB*, die Röhre *z* u. s. f. streichend, den ganzen Apparat rasch von Chlorgas befreit. Der Rückstand wird alsdann in den Canal *k* entleert.

Statt den Wasserdampf in die Entwickelungsapparate zu leiten, kann man diese mit einem Mantel von Steinplatten umgeben, der 10 bis 15 Centim. Raum für den Dampf lässt. Man hat dann häufig die Entwickelungströge kleiner gemacht und drei derselben statt zweien wie in der Zeichnung angenommen, mit einander verbunden. Die Erwärmung erfordert viel Dampf, geht sehr langsam von statten und ist schwierig hoch genug zu steigern. Die Dampfmäntel sind sehr schwer dicht zu halten, und wenn einmal einer der Entwickelungströge springt, so ist der ganze Apparat neu zu bauen.

Wo grosse Sandsteinblöcke schwer zu beschaffen sind, pflegt man ähnliche Kasten, wie die zuerst beschriebenen, aus einzelnen Platten zusammenzusetzen. Bei gehöriger Vorsicht im Bau sind auch solche Apparate haltbar.

Wer Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein zur Chlorbereitung verwenden muss, thut immer am besten, zuerst Kochsalz mit seinem doppelten Aequivalent Schwefelsäure zu übergiessen und bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure zu erhitzen, die gebildeten Dämpfe dieser Säure aber durch Braunstein zu leiten [2]). Wenn man die Temperatur des Gemisches nur bis auf 100° bis 120° C. steigern kann, so entwickelt sich alle Salzsäure nur wenn man 3 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Salzsäure wendet (Müller [3]). Man gewinnt auf diese Weise wenigstens saures schwefelsaures Natron rein (welches mit einem zweiten Aequivalent Kochsalz gemengt und erhitzt noch ebensoviel Salzsäure liefert, die man condensiren kann), und brauchbares Glaubersalz, während, wenn man den Braunstein mit dem Kochsalz gemengt anwendet, ein ziemlich werthloser Rückstand erhalten wird.

Der freie Säure und Manganchlorür enthaltende Rückstand der Chlorbereitung hat bis vor Kurzem höchstens eine Anwendung statt

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 45 und Art. Analyse, volum., 2. Aufl. Bd. I, S. 911. — [2]) Repert. of pat. Invent. 1857; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXXV, S. 373. — [3]) Fabrikation des Papiers 2. Aufl. Berlin, 1835; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 118.

Eisenvitriol zum Desinficiren von Abtrittsgruben, und zur Reinigung des Leuchtgases gefunden. Er ist aber unbequem für den Transport und regenerirt sich an der Luft nicht so gut wie die Eisenvitriol enthaltende Mischung. Die Regenerirung des Rückstandes von der Chlorentwickelung zu Braunstein erfordert kostspielige Apparate und Operationen, so dass in vielen Fällen billiger frischer Braunstein beschafft wird (s. Bd. II, 2, S. 370).

Kuhlmann[1]) benutzt diesen Rückstand zur Darstellung von Chlorbarium (s. d. Art. Bd. II, 2, S. 371) neben Schwefelmangan.

Gatty[2]) hat vorgeschlagen, das zurückbleibende Manganchlorür (79 Thle.) mit 106 Thln. Chilisalpeter gemengt, bei mässiger Hitze zu trocknen und das trockene Gemenge in einem eisernen Cylinder zum Rothglühen zu erhitzen, wobei sich Mangansuperoxyd und Chlornatrium bilden, welche wieder zur Chlorfabrikation verwendbar seien.

In neuester Zeit wird Chlor in Sodafabriken aus einem Gemenge von 1 Aeq. Chilisalpeter und 2 Aeq. Kochsalz in eisernen Cylindern mit 6 Aeq. Schwefelsäure erhitzt[3]); es entwickeln sich 1 Aeq. salpetrige Säure und 2 Aeq. Chlor (s. Bd. VIII, S. 33).

Auch unter Anwendung von Chromsäure Chlor technisch darzustellen, scheint neuerer Zeit mit Vortheil ausgeführt zu sein.

Longmaid[4]) giebt an, dass, wenn man Schwefelkiese, am besten blei- und silberhaltige, mit Kochsalz gemengt in Apparaten erhitze, die während der Operation eine genaue Regelung des Luftzutrittes gestatten, sich zuerst nur schwefelsaures Eisenoxyd bilde, dass bei erhöhter Temperatur die Schwefelsäure frei werde, aus dem Chlornatrium das Chlor sich entwickele, indem das Natrium auf Kosten des Eisenoxyds oxydirt werde. Das entweichende Chlor leitet er in Chlorkalkkammern. Dass hierbei eine Menge andere Gase mit entweichen, und dieses Gemisch untauglich ist einen so reinen Chlorkalk zu liefern, wie heutzutage der Handel verlangt, unterliegt keinem Zweifel.

Die Absorption des Chlors durch das Kalkhydrat findet stets in verhältnissmässig grossen Räumen, sogenannten Kammern, statt. Die alte Methode, das Gas auf den Boden von mit Kalkhydrat lose gefüllten Töpfen zu leiten, wird wohl nirgends mehr geübt. Sie liefert kein Product von der Güte und Haltbarkeit, wie es der Handel verlangt.

Die Kammern lassen sich aus sehr verschiedenen Materialien darstellen: aus in Theer gekochtem Holz; oder aus Eisenplatten, die mit Asphaltfirniss überzogen und gut in Anstrich erhalten werden. Auch Bleikammern, ähnlich wie Schwefelsäurekammern, aber auch mit dem Bodenstück luftdicht in Blei verlöthet, sind in Gebrauch. Man baut die Kammern auch bisweilen aus Backsteinen, fugt mit einem Kitt aus Theer und Harz, und theert die ganzen inneren Wandungen sowie die gewölbte Decke. Am schönsten und dauerhaftesten lassen sich die Kammern aus etwa 10 Centim. dicken in Theer gekochten Sandsteinplatten darstellen, welche durch geschmolzenes Theerpech verbunden werden. Die Decke wird hergestellt entweder aus getheerten eichenen Bohlen oder aus getheerten Sandsteinplatten.

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 403, 464, 474; Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 57, 109, 415; früher Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 112. — [2]) Génie industr. 1858. p. 302; Wagner's techn. Jahresber. 1858, S. 123. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLI, S. 50. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 156.

In der halben Höhe der Kammern, welche etwa 3 Meter breit, 6 Meter tief und 1,8 Meter hoch sind, befinden sich aus Holz oder auch aus Steinplatten gebildete 1 Meter breite Tische. Diese sowie der Fussboden werden mit einer 6 bis 8 Centim. hohen wellenförmig ausgebreiteten Lage von Kalkhydrat bedeckt. Wenn die Kammer gefüllt ist, setzt man die Thür, deren Kanten man mit einem Wulst von Kitt aus Pfeifenthon und Leinöl belegt hat, vor und zieht sie durch ein Paar Keile fest (s. Fig. 30). In der Decke befindet sich ein Loch *d*, durch welches das Chlorgas eingeleitet und auch nach Vollendung der Operation der Rest von Chlorgas ausgesaugt wird, damit man alsbald die Kammer betreten kann. Auf dieses Loch ist ein kurzes Ende Thon- oder Bleirohr *d* aufgesetzt, welches an seinem oberen Ende, wie Fig. 31 zeigt, geformt ist. Die Chlorgaszuleitungsröhre und der Canal *f* ist ebenfalls mit einem solchen Rohrende versehen und die Stellung der drei Rohre gegen einander ist der Art, dass sie die Winkel eines gleichseitigen Dreiecks bezeichnen. Der Raum zwischen der äusseren Muffe der Rohre und dem eigentlichen Rohre ist mit Wasser gefüllt. Setzt man das U-förmige Rohr *e* (Fig. 30), welches eben in den Zwischenraum lose passt, auf *c* und *d*, so ist eine luftdichte Verbindung zwischen dem Chlorentwickelungsapparat und der Chlorkalkkammer hergestellt, setzt man *e* so auf, dass es *d* und *f* verbindet, so saugt der mit dem Schornstein in Verbindung stehende Kanal *g* die Luft aus der Chlorkalkkammer. Man öffnet, um dies zu befördern, ein am anderen Ende der Kammer angebrachtes ähnliches Rohr, welches während der Operation durch einen eingesetzten Deckel verschlossen gehalten wurde. Dieses Loch ist zu Anfang der Operation geöffnet, damit das zuerst einströmende Chlorgas die Luft aus der Kammer verdrängen kann. Sobald Chlor zu entweichen beginnt, setzt man den bleiernen Deckel in den Wasserverschluss ein.

Fig. 31.



Wenn die Kammer einige Zeit mit dem Schornstein in Verbindung gestanden hat, öffnet man auch die Thür. Der Chlorkalk wird durch Umschaufeln gemengt, und sogleich in Fässer von stark getrocknetem Holze verpackt. Hat man grünes Holz zu den Fässern genommen und nicht lange bei hoher Temperatur getrocknet, so zersetzt sich der Chlorkalk unfehlbar. Das Einfüllen in die Fässer geschieht unmittelbar vor der Thür der Kammer, während man den Raum, worin diese stehen, jedenfalls vor Sonnenschein, soviel als möglich auch vor directem Licht abgeschlossen hält, weil das Licht eine Zersetzung bewirkt, die einmal begonnen auch im Dunkeln fortschreitet. Die mit Holzböden verschlossenen Fässer vergiesst man mit einem recht steifen Gypsbrei. Manche Fabrikanten halten es für erforderlich, einen Zusatz von Kalkhydrat beim Verpacken zuzumischen, um der Waare Haltbarkeit zu geben. Wenn das Kalkhydrat ausser seinem Hydratwasser nur 6 bis 8 Proc. Wasser enthalten hat, so scheint dies nicht nöthig. Mehr als 100 verpackte Fässer haben 18 Monate in einem gewöhnlichen trockenen Schuppen gestanden, die Hitze von zwei Sommern ausgehalten und die Waare hatte doch nur 5 bis 8 Grade Gay-Lussac an Chlor verloren.

Wenn man Chlorkalk von 31 bis 33 Proc. Chlor (100 Graden Gay-Lussac) liefern will, und die Entwickelungsgefässe mit 20 Ctr. Braunstein von 66^0 Superoxydgehalt und 40 Ctr. Salzsäure von 21^0 B. beschickt hat, so nimmt man 800 Pfd. Kalkhydrat in die Kammern und

erhält 1150 bis 1200 Pfd. Chlorkalk. Wenn derselbe nur 28 bis 29 Proc. (90⁰) stark werden soll, verwendet man 950 Pfd. Kalkhydrat und erhält 1350 bis 1400 Pfd. Chlorkalk. In 30 Stunden pflegt eine Operation vollendet zu sein. Es ist wesentlich, dass die Temperatur in den Chlorkalkkammern nicht zu hoch steigt (nicht über 20⁰ C.?), weil sich sonst chlorsaurer Kalk bildet, der nicht bleichend wirkt.

Der im Grossen dargestellte Chlorkalk enthält in der Regel höchstens 30 bis 33 Proc. Chlor, oft selbst nur 20 Proc. und weniger; es ist daher wichtig den Chlorgehalt zu bestimmen (s. Chlorimetrie).

Ein guter Chlorkalk muss ein völlig weisses gleichmässiges Pulver sein, mit schwachem chlorähnlichen Geruch. An der Luft muss er nur allmälig feucht werden, sich mit wenig Wasser zu einem zarten sandfreien Brei anrühren lassen. Nimmt man beim Anrühren zu wenig Wasser, so ballt er sich zu teigartigen Massen, die schwierig zu zertheilen sind. Grosse Mengen von Auflösung bereitet man am leichtesten tadelfrei, wenn man die ganze Masse Wasser in einen Ständer giebt und einen Mann fleissig rühren lässt, während ein zweiter den Chlorkalk durch ein aus Holzspänen gebildetes mit 5mm grossen Löchern versehenes Sieb aufsiebt. In circa einem 20fachen Gewicht Wssser muss guter Chlorkalk zum bei weitem grössten Theile löslich sein. Die Lösung reagirt schwach alkalisch, weil der Chlorkalk Kalkhydrat enthält. An der Luft entwickelt sowohl der feste als der flüssige Chlorkalk sehr allmälig Chlor, indem sich kohlensaurer Kalk bildet. Der Chlorkalk hält sich deshalb auch nicht in offenen Gefässen, manche noch nicht genau ermittelte Ursachen beschleunigen aber auch, in Fässern verpackt, seine Zersetzung. Man sieht dieselben bisweilen plötzlich warm werden, die Temperatur kann sich dabei sehr hoch steigern und die Fässer werden dann manchmal zersprengt, bisweilen streuen solche in Zersetzung begriffene Massen ein weisses Pulver umher. Bohrt man ein solches erhitztes Fass an, so kann man an dem aus der Oeffnung ausströmenden Gase bisweilen einen glimmenden Span entzünden, zum Beweis, dass sich Sauerstoff entwickelt. Man hat sogar behauptet, dass die Temperatur des Fassinhaltes bisweilen so hoch gestiegen sei, dass eine Entzündung des Holzes eintreten könne. Kürzlich hat Hofmann[1]) mitgetheilt, dass eine Flasche, mit Chlorkalk gefüllt, welche so fest mit dem Glasstöpsel verschlossen war, dass es nicht gelang, denselben zu öffnen und 9 Jahre im Laboratorium gestanden hatte, plötzlich mit grosser Gewalt zersprang. Nach Barreswill[2]) hält der Chlorkalk sich besser, wenn er stark zusammengepresst ist. Chlorkalk mit zu grossem Wassergehalt oder mit so grossem Chlorgehalt, dass nur wenig freies Kalkhydrat mehr vorhanden ist, hält sich nie längere Zeit. Die Einwirkung des directen Lichts verträgt kein Chlorkalk, es scheint, dass die einmal begonnene Zersetzung, sei es, weil sich dabei die Temperatur steigert, oder aus was sonst für Gründen, sehr leicht die gänzliche Zerlegung des Präparates nach sich zieht. Weshalb sehr dichte übrigens reine Kalksteine kein zur Chlorkalkbereitung geeignetes Material liefern, indem man keinen haltbaren starken Chlorkalk damit darstellen kann, wie viele Praktiker behaupten, ist nicht ermittelt. Geben vielleicht die dichteren Kalksteine auch ein minder voluminöses Hydrat,

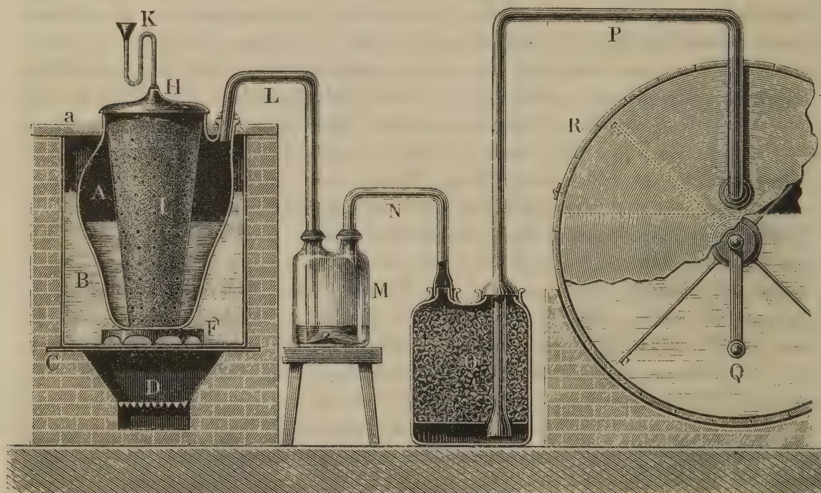
---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 282. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 237.

und erhitzt sich dieses dann bei der Absorption des Chlorgases zu sehr, weil die Partikeln einander mehr genähert sind, oder liegt es nur daran, dass das minder feinvertheilte Hydrat, wenn es so viel Chlor aufnimmt, dass der Chlorkalk frisch bereitet 100grädig gefunden wird, auf seiner ganzen Oberfläche mit Chlorgas gesättigt ist, gewissermaassen also kein freies Kalkhydrat mehr vorhanden ist, um den Ueberschuss des gasförmig in dem feinen Pulver enthaltenen Chlors nach der Verdichtung durch die Verpackung zu absorbiren? In diesem Falle müsste das Zumengen von frischem Kalkhydrat unfehlbar der Waare Haltbarkeit verleihen.

Flüssiger Chlorkalk. Wenn es nicht mit grossen Schwierigkeiten verbunden wäre, die Entwickelungsapparate für Chlor, sobald das Gas nur einigermaassen zusammengepresst wird, völlig luftdicht herzustellen, so würde es in manchen Fällen bequem erscheinen, gasförmiges Chlor in den consumirenden Fabriken selbst herstellen oder auch den Chlorkalk selbst gleich in flüssigem Zustande zu bereiten. Einen mehr als die gewöhnlichen Vorrichtungen zu diesem Zweck geeigneten Apparat hat Pattinson[1]) beschrieben. Derselbe ist aber complicirt und kostspielig und ist trotz alle dem nicht gegen häufige theilweise Zerstörung gesichert. Folgender Apparat ist schon seit langer Zeit im Gebrauch und bewährt sich als zweckgemäss (Fig. 32).

Fig. 32.



Zwei bis vier Gefässe *A* aus Steingut von etwa 200 Liter Inhalt stehen in einer bleiernen Kiste *B*, deren Boden auf starken gusseisernen Platten *C* ruhen, welche selbst wieder durch Roststäbe getragen werden, unter diesen ist die Feuerung *D* angebracht. Das Ganze ist von dem Heerdmauerwerk eingeschlossen. Die Gefässe stehen auf ringförmigen Untersätzen *F* von Steingut, welche mit vielen Füssen versehen sind, damit sie die Bleiunterlagen nur an kleinen Stellen berühren. Ein Bad von concentrirter Chlorcalciumlösung vermittelt die gleichmässige Erhitzung; ein mit Blei beschlagener starker hölzerner Deckel, der mit

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 413.

eisernen Klammern am Mauerwerk befestigt wird, verhindert nebst dem schweren bleiernen Deckel der Gefässe, dass dieselben von der die bleierne Kiste nur bis zur halben Höhe anfüllenden Chlorcalciumlösung nicht gehoben werden können und nicht schwimmen. Eine siebartig durchlöcherte Steingutröhre *I* wird mit Braunstein gefüllt in die Gefässe eingesetzt, die erforderliche Salzsäure wird durch eine Trichterröhre *K* nachgegossen, sobald der Apparat in Thätigkeit kommen soll. Eine mit Leinöl-Mennigkitt eingesetzte weite Bleiröhre führt das Gas in eine mit zwei sehr weiten Hälsen versehene Glasflasche *M*, worin sich etwas Wasser befindet. Dies gestattet zu beurtheilen, wie rasch oder langsam das Gas sich entwickelt, oder ob etwa gar ein Bruch des Entwickelungsgefässes stattgefunden hat. Die Röhre *N* führt das Chlor oben in das Bleigefäss *O*, in welchem unten etwa 2 Zoll über dem Boden eine siebartig durchlochte Scheibe eingelegt ist, durch welche das weite Rohr *P* hindurchreicht. Das Gefäss ist mit Braunsteinstücken gefüllt, so dass dem Chlorgas beigemengte Salzsäuredämpfe jedenfalls zersetzt werden, bevor sie in das Rohr *P* gelangen, welches sie nach dem Absorptionsgefässe *Q* führt; dies ist ein liegendes Fass von Holz mit Blei ausgelegt. In demselben ist eine hölzerne Welle mit speichenartigen Armen angebracht. Es sitzen vier Speichen an jedem Ende und vier in der Mitte der Welle. Darauf sind siebartig gelochte 5 Mm. starke Tafeln von Guttapercha befestigt. Oben in den Dauben des Fasses ist ein sehr langes Mannloch angebracht, durch welches man nöthig werdende Reparaturen der Rührvorrichtung bewerkstelligen kann. Die Zapfen der Welle sind aus Pockholz gemacht, die Lager aus *Cautschuk durci*. Auf der einen kreisrunden Seite des Fasses tritt die Welle durch eine Stopfbüchse und trägt hier eine Kurbel zum Drehen. Die Flüssigkeit wird nur bis unterhalb der Mündung des Rohres *P* in das Fass eingetragen. Eine andere Röhre führt aus dem Fass in ein Gefäss, worin sie etwa 6 bis 8 Zoll unter Wasser taucht, aus diesem Gefäss führt eine Röhre ins Freie, damit, wenn die Chlorentwickelungsapparate etwa mehr Gas liefern als absorbirt werden kann, keine übermässige Spannung in den Entwickelungsapparaten entsteht.

Derselbe Apparat mit Hinweglassung des Absorptionsfasses kann dienen, um Körper, z. B. Papierhalbstoff, mit Chlor zu behandeln, wenn man die Röhre *P* in Kammern münden lässt, welche auf Latten oder Hürden vertheilt den Halbstoff enthalten.

Man muss auch bei der Darstellung von flüssigem Chlorkalk sich vor Temperaturerhöhung hüten, denn Schlieper[1]) hat gezeigt, dass concentrirte Lösungen bei erhöhter Temperatur sehr leicht Sauerstoff entwickeln, während sehr verdünnte nur bei anhaltendem Kochen allmälig chlorsauren Kalk liefern und dabei keinen Sauerstoff entbinden.

Der Chlorkalk wird zum Bleichen verwendet; er wirkt in dem Maasse bleichend, als durch Zusatz von Säure unterchlorige Säure oder Chlor daraus abgeschieden wird; gewöhnlich nimmt man Schwefelsäure oder Salzsäure zur Zersetzung; besser und ohne jeden directen Nachtheil für die Festigkeit der zu bleichenden Stoffe soll Kohlensäure sein, wie Didot[2]) für die Papierbleiche empfiehlt. Aber die erforderliche Kohlensäure ist nicht so wohlfeil zu beschaffen als ein

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 171.
[2]) Technologiste 1855, p. 83; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 390.

Aequivalent Schwefelsäure, selbst wenn man dieselbe durch Verbrennen von Kohks erzeugt. Statt der Säuren kann man schwefelsaure Magnesia anwenden, die mit dem Chlorkalk Gyps und unterchlorigsaure Magnesia bildet, welche letztere sehr leicht zerfällt in Magnesia und freie unterchlorige Säure. Schwefelsaures Zinkoxyd und selbst Chlorzink bewirken dasselbe Resultat wie Bittersalz. Ihre Anwendung kann für bessere Papiere nicht genug empfohlen werden, da durch sie der Stoff selbst nicht leidet, wie durch die starken Mineralsäuren. Ebenso gestatten sie bei der Entfuselung von Spiritus mit Hülfe von Chlorkalk weniger Chlorkalk anzuwenden und doch weit vollständiger den Zweck zu erreichen. Köchlin hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man türkischroth gefärbte Zeuge stellenweise mit schwefelsaurer Zinklösung bedruckt und sie nachher durch eine schwache Chlorkalklösung nimmt, nur die bedruckten Stellen ausgebleicht werden, die unbedruckten aber geschönt werden, indem nur das Krappbraun zerstört wird, aber das Krapproth nicht leidet. Versetzt man Chlorkalklösungen mit dünner Kalkmilch, so zerstören sie selbst bei bedeutender Concentration und längerer Wirkung, wie solche für die Weissbleiche von ungefärbten Geweben erforderlich ist, das Krapproth nicht, während weniger concentrirte Chlorkalklösungen mit wenig freiem Kalk unter Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure, die Bleichung der eingewebten rothen Fäden bewirken. Säuren zerlegen den Chlorkalk unter Abscheidung von Chlor oder unterchloriger Säure (s. d. Art. unter Chlorsäuren); beim Kochen mit Wasser giebt er chlorsauren Kalk und Chlorcalcium, beim Glühen für sich entwickelt er Sauerstoff (etwa 40 bis 50 Liter per Kilogrm.), weshalb er zur Darstellung dieses Gases zweckmässig verwendet werden kann. Man soll nicht so stark glühen, dass das rückständige Chlorcalcium schmilzt (Deville[1]). *V.*

Chlorkohlenoxalsäure, syn. **Trichloracetoxylsäure** Bd. I, S. 101.

Chlorkohlenoxyd, Phosgengas, Chloroxykohlensäure, Carbonylchlorür, *Acide chloroxycarbonique.* Ein Oxychlorid des Kohlenstoffs, der Kohlensäure entsprechend zusammengesetzt. Formel: CO€l, richtige Formel wahrscheinlich: $C_2O_2 . €l_2$. Berzelius betrachtet es als kohlensaures Kohlensuperchlorid: $CO_2 . C€l_2$. Von John Davy[2]) (1812) entdeckt und untersucht.

Gleiche Volume Kohlenoxyd und Chlorgas vereinigen sich im trockenen Zustande nicht im Dunkeln, langsam am Tageslicht, sogleich im Sonnenlicht (daher der Name Phosgen), unter Verminderung des Volumens auf die Hälfte. Nach Göbel[3]) bildet sich das Chlorkohlenoxyd auch beim Glühen von Blei- oder Silberchlorid im Kohlenoxydgas. Am leichtesten erhält man Chlorkohlenoxyd, jedoch immer gemengt mit Kohlenoxyd, wenn man dieses Gas in einem raschen Strom durch siedendes Antimonperchlorid leitet, wobei sich Antimonchlorid und Chlorkohlenoxyd bildet (Hofmann[4]).

Es bildet sich ferner bei der Zersetzung mancher organischer Verbindungen, so bei der trockenen Destillation von Perchlorameisen-

---

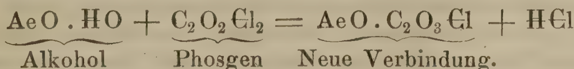
[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 116. — [2]) Phil. Transact. of soc. of London. 1812, p. 144. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 388. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 139.

äthyl- und Methyläther (s. Bd. I, S. 678 u. 684), oder von Trichloroxalmethyläther (s. 1. Aufl. Bd. V, S. 802) oder beim Erhitzen von trichloressigsauren Salzen ($MO . C_4Cl_3O_3$). Der Perchlorameisenäther ist isomer mit Chlorkohlenoxyd, $C_4Cl_4O_4$, und giebt nur dieses Product, Perchloroxalmethyläther giebt zugleich Kohlenoxyd; die trichloressigsauren Salze Kohlenoxyd und Metallchlorid. Durch Erhitzen von schwefligsaurem Kohlenchlorid (schwefligsaurem Trichlormethylchlorür, $C_2Cl_4S_2O_4$ s. S. 1124) mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat entsteht Chlorkohlenoxyd, schweflige Säure und Salzsäure.

Das Chlorkohlenoxydgas ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem erstickenden Geruch, dem des Chlors nicht ähnlich, noch unangenehmer und erstickender als dieses, es reizt stark Augen, Nase und Luftröhre; sein Lichtbrechungsvermögen ist 3,9; sein specif. Gewicht ist von Davy zu 3,68, von Thomson 3,46 gefunden; darnach enthält es 1 Vol. Kohlenoxyd (oder $^1/_2$ Vol. Kohlenstoff und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff) und 1 Vol. Chlor verdichtet zu 1 Volumen (berechnet = 3,42). Es raucht nicht an der Luft; Alkohol absorbirt es leicht (12 Volumen) und nimmt seinen Geruch und Geschmack an, dabei findet aber zugleich Zersetzung statt (s. unten chlorkohlensaures Aethyloxyd). Mit Wasser in Berührung, zersetzt es sich sogleich in Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Das Chlorkohlenoxyd verbrennt mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff gemengt nicht, mit Wasserstoff und Sauerstoff (1 Vol. des ersteren auf $^1/_2$ Vol. von diesem) verpufft es leicht beim Erhitzen oder durch den elektrischen Funken und bildet Salzsäure und Kohlensäure. Phosphor oder Schwefel zersetzen das Phosgen nicht; Arsen, Antimon, Zink und Zinn zersetzen es in der Hitze ohne Feuererscheinung unter Bildung von Chloriden und Abscheidung von Kohlenoxydgas; Kalium zersetzt es beim Erhitzen, es bildet sich Chlorkalium, Kaliumoxyd und Kohle. Zinkoxyd zersetzt beim Glühen das Chlorkohlenoxydgas, es entsteht Chlorzink und Kohlensäure.

Das Chlorkohlenoxyd wirkt auf viele Körper in eigenthümlicher Weise zersetzend ein. Mit 4 Volumen trockenem Ammoniakgas verdichtet es sich zu einem weissen Körper, den Davy als eine eigenthümliche Verbindung Chlorkohlenoxyd-Ammoniak, $2NH_3 . COCl$, betrachtet; nach Regnault entsteht hier ein Gemenge von Salmiak und Carbamid: $2(NH_4Cl) + C_2N_2H_4O_2$; nach Natanson u. A. ist dieses Carbamid Harnstoff (s. Bd. II, 2, S. 787).

Aehnlich wie gegen Ammoniak verhält Chlorkohlenoxyd sich gegen Anilin und andere Basen. Mit Aldehyd erhitzt giebt es Chloraceton, C_4H_3Cl (Harnitzky[1]). Mit Aethyl-, Methyl- und Amyloxydhydrat zersetzt es sich, es entstehen Verbindungen, welche die Elemente von Kohlensäure, Alkoholradical und Chlor enthalten, deren rationelle Zusammensetzung sehr verschieden angegeben wird; die Bildung lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen, wo Ae ein Alkoholradical bezeichnet:



$$\underbrace{AeO . HO}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_2O_2Cl_2}_{\text{Phosgen}} = \underbrace{AeO . C_2O_3Cl}_{\text{Neue Verbindung.}} + HCl$$

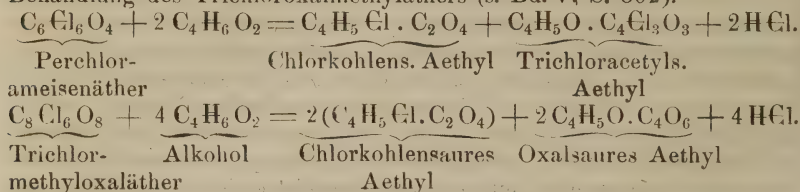
Die neue Verbindung lässt sich nun als ein kohlensaures Aethylchlorür, $AeCl . C_2O_4$, ansehen, oder als eine Verbindung von Aethyloxyd mit einer für sich nicht bekannten Chlorkohlensäure, C_2O_3Cl, oder

---

[1]) Compt. rend. T. XLVIII; Arch. d. Apoth.-Ver. Bd. CII, S. 62.

man kann diese letztere Verbindung als eine gechlorte Ameisensäure, C_2ClO_3, ansehen.

Chlorkohlensaures Aethyloxyd, Kohlensaures Aethylchlorür: $C_4H_5O . C_2ClO_3$ oder $C_4H_5Cl . C_2O_4$. Diese Verbindung bildet sich durch Sättigen von Alkohol mit Chlorkohlenoxydgas; die gesättigte Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, die untere schwerere ölige Flüssigkeit wird mit Bleioxyd behandelt und dann über Chlorcalcium getrocknet. Man erhält es auch, wenn Perchlorameisenäther (s. Bd. I, S. 678) mit Alkohol behandelt wird, so wie bei gleicher Behandlung des Trichloroxalmethyläthers (s. Bd. V, S. 802).



$$\underbrace{C_6Cl_6O_4}_{\text{Perchlorameisenäther}} + 2\, C_4H_6O_2 = \underbrace{C_4H_5Cl . C_2O_4}_{\text{Chlorkohlens. Aethyl}} + \underbrace{C_4H_5O . C_4Cl_3O_3}_{\text{Trichloracetyls. Aethyl}} + 2\, HCl.$$

$$\underbrace{C_8Cl_6O_8}_{\text{Trichlormethyloxaläther}} + \underbrace{4\, C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{2(C_4H_5Cl.C_2O_4)}_{\text{Chlorkohlensaures Aethyl}} + \underbrace{2\, C_4H_5O.C_4O_6}_{\text{Oxalsaures Aethyl}} + 4\, HCl.$$

Der Chlorkohlensäureäther ist farblos, dünnflüssig, er riecht sehr verdünnt angenehm, concentrirt riecht er erstickend und reizt die Augen zu Thränen, sein specif. Gewicht ist 1,139 bei 15° C.; er reagirt neutral, siedet bei 94° C.; dieser Aether lässt sich entzünden und brennt mit grünlicher Flamme unter Bildung von Salzsäure. Kaltes Wasser löst den Chlorkohlensäureäther nicht, warmes Wasser zersetzt ihn unter Bildung von Salzsäure. Von Schwefelsäure wird er aufgelöst, und beim Erwärmen unter Schwärzung und unter Entwickelung von Salzsäure und brennbarem Gas zersetzt. Ammoniak setzt sich mit dem Chlorkohlensäureäther um in carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan von Dumas[1]) s. d. Bd. S. 789) und Salmiak.

Chlorkohlensaures Amyloyyd, Kohlensaures Amylchlorür[2]), $C_{10}H_{11}O . C_2ClO_3$ oder $C_{10}H_{11}Cl . C_2O_4$, ist im reinen Zustande nicht bekannt, bildet sich aber unzweifelhaft, wenn reines Amyloxydhydrat mit trockenem Phosgengas gesättigt wird; rectificirt man die dabei erhaltene gelbe Flüssigkeit, so fängt sie bei 180° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber schnell auf 224° C. und hier geht dann kohlensaures Amyloxyd über. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit zerfällt das chlorkohlensaure Amyloxyd augenblicklich in kohlensaures Amyloxyd, freie Kohlensäure und Salzsäure (Medlock).

Chlorkohlensaures Methyloxyd, Kohlensaures Methylchlorür: $C_2H_3O . C_2ClO_3$ oder $C_2H_3Cl . C_2O_4$. Diese Verbindung entsteht der Aethylverbindung analog aus oxalsaurem Trichlormethyloxyd oder Perchlorameisenmethyläther mit Holzgeist; wird das Product mit Wasser versetzt und das ölige Product rectificirt, so geht bei 80° C. das chlorkohlensaure Methyloxyd als eine dünnflüssige erstickend riechende Flüssigkeit über.

Man erhält das chlorkohlensaure Methyloxyd auch durch Sättigen von Holzgeist mit Phosgengas; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab, das über Bleioxyd und Chlorcalcium rectificirt wird.

---

[1]) Dumas et Peligot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T, LIV, p. 226. — Cloëz, Ibid. [3.] T. XVII, p. 303. — Cahours, Ibid. [3.] T. XIX, p. 346; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 314.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 218.

Der Chlorkohlenmethylsäureäther brennt mit grüner Flamme. Ammoniak bildet damit carbaminsaures Methyloxyd und Salmiak. *Fe.*

Chlorkohlenoxyd-Ammoniak s. unter **Chlorkohlenoxyd** S. 1119.

Chlorkohlenoxyd-chlorunterschweflige Säure, syn. **schwefligsaures Kohlensuperchlorid** S. 1125.

Chlorkohlensäure s. unter **Chlorkohlenoxyd.**

Chlorkohlenstickstoff nennt Bouis eine gelbe ölartige durch Zersetzung von wässerigem Cyanquecksilber im Sonnenlicht entstehende Verbindung von der empirischen Formel $C_{12}Cl_4N_{14}$ (s. unter Quecksilbercyanid 1ste Aufl. Bd. VI, S. 774).

Chlorkohlenstoffe. Chlor wirkt auf freien Kohlenstoff nicht ein, so dass es bis jetzt nicht gelungen ist, beide Elemente direct mit einander zu verbinden. Wir erhalten solche Verbindungen hauptsächlich durch Zersetzung verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen, zuweilen auch aus anderen Kohlenstoffverbindungen mittelst Chlorgas. Wir kennen bis jetzt vier Chlorkohlenstoffe, der Zusammensetzung entsprechend sind ihre einfachen empirischen Formeln C_2Cl_4 (C_4Cl_8); C_4Cl_6; C_4Cl_4; C_4Cl_2. Das Verhalten dieser Verbindungen lässt nicht annehmen, dass wir hier einfache binäre, den Chloriden entsprechende Verbindungen haben; diese Körper schliessen sich unzweifelhaft den organischen Verbindungen an, und das Chlor ist in denselben zum Theil in verschiedener Form enthalten. Ueber die rationellen Formeln dieser Kohlenstoffchloride wissen wir nichts mit Sicherheit; wir können ihnen daher noch keine ihrer Constitution entsprechende Namen geben, und behalten die sich auf die empirische Zusammensetzung beziehenden Namen bei, die sie als verschiedene Chloride des Kohlenstoffs bezeichnen.

I. Kohlenstoffsuperchlorid.

Zweifach-Chlorkohlenstoff *Ether hydrochlorique perchlorée* (Regnault). Formel: C_2Cl_4. Diese Verbindung hat die der Kohlensäure, C_2O_4, entsprechende Zusammensetzung, steht aber zu dieser wohl in keiner Beziehung; sie ist vielleicht Trichlormethylchlorür, $C_2Cl_3 . Cl$, oder Chloroformylperchlorid $C_2Cl . Cl_3$. Zuerst von Regnault[1]), später von Dumas[2]) und Kolbe[3]) untersucht. Es bildet sich durch Zersetzung von Sumpfgas (Dumas), von Formylchlorid (Regnault), oder von Schwefelkohlenstoff (Kolbe) mittelst Chlor bei erhöhter Temperatur, so wie bei fortgesetzter Behandlung von Aethyl- oder Methylsulfür und Methylrhodanür mit Chlorgas zuletzt unter Einfluss von directem Sonnenlicht (Riche[4]).

Zur Darstellung von Chlorkohlenstoff aus Sumpfgas bringt man auf eine mit Chlorgas gefüllte 3 bis 4 Liter enthaltende Flasche eine solche mit 1 Liter Sumpfgas und verbindet beide durch ein enges mit Thon befestigtes Rohr, und lässt die Sonne einwirken; die Zersetzung geht hier langsam und ohne Explosion vor sich; man rectificirt nach voll-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXI, p. 377; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 328. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 95. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 41; Bd. LIV, S. 146. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 283.

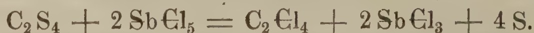
endeter Zersetzung das ölige Product, wobei zuerst Chloroform, später (bei 75° bis 80° C.) Chlorkohlenstoff übergeht (Dumas).

Zweckmässiger als Sumpfgas wendet man Chloroform an; man bringt dieses in eine Retorte, die mit Vorlage versehen ist, erwärmt dasselbe, während man es dem Sonnenlicht aussetzt und zugleich durch den Tubulus einen langsamen Strom von trockenem Chlorgas leitet; man giesst das Destillat so oft zurück, als sich bei der fortgesetzten Behandlung noch Salzsäure bildet, schüttelt das fertige Destillat dann mit Quecksilber zur Entfernung von freiem Chlor und rectificirt (Regnault).

Aus Schwefelkohlenstoff bildet sich der Chlorkohlenstoff bei Einwirkung von Chlor in der Glühhitze. Man leitet einen Strom vollkommen getrockneten Chlorgases durch ein Gefäss, welches Schwefelkohlenstoff enthält, der also in dem Gefässe verdampft, dann geht das Gemenge beider Gase durch ein mit Porcellanstücken gefülltes stark glühendes Porcellanrohr; in der gut abgekühlten Vorlage findet sich ein Gemenge von Chlorschwefel mit Kohlensuperchlorid. Um letzteres rein zu erhalten, versetzt man das Gemenge mit Wasser, darauf allmälig, so dass keine Erhitzung entsteht, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueberschusse, lässt eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln stehen und destillirt endlich, wobei das Kohlensuperchlorid rein übergeht.

Glühte das Porcellanrohr nicht stark genug, oder war der Schwefelkohlenstoff zu stark erhitzt, so enthält das Destillat noch Schwefelkohlenstoff, der sich durch längeres Zusammenstellen mit Kalilauge, nach Kolbe, entfernen lässt. Geuther[1]) löst das Gemenge von Chlor- und Schwefelkohlenstoff in Alkohol, setzt eine weingeistige Lösung von Kali zu, bis die Farbe nicht mehr dunkler wird, und erwärmt gelinde, damit sich xanthogensaures Kali bildet; durch Zusatz von Wasser und Abwaschen erhält man den Chlorkohlenstoff rein.

Das Antimonperchlorid verwandelt den Schwefelkohlenstoff leicht in Kohlenstoffperchlorid unter Bildung von Antimonchlorid und Abscheidung von Schwefel:



$$\mathrm{C_2S_4 + 2\,SbCl_5 = C_2Cl_4 + 2\,SbCl_3 + 4\,S.}$$

Beim Vermischen beider Flüssigkeiten findet die Reaction leicht und unter heftiger Erhitzung statt; man muss daher die entweichenden Dämpfe durch einen aufrechtstehenden Kühlapparat abkühlen. Besser ist es, Antimonchlorid ($\mathrm{SbCl_3}$) mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff in einer Retorte bis zum Sieden zu erhitzen, und zugleich trockenes Chlorgas durchzuleiten. Man kann so mit wenig Antimonchlorid successive eine grössere Menge Schwefelkohlenstoff zersetzen. Man destillirt das Gemenge, und behandelt das unter 100° C. Destillirende einige Zeit mit siedender Kalilauge, um Antimonchlorid, Chlorschwefel und unzersetzten Schwefelkohlenstoff zu entfernen (Hofmann[2]).

Das Kohlenstoffsuperchlorid ist ein wasserhelles dünnflüssiges Oel von camphorartigem angenehm gewürzhaftem Geruch, sein specif. Gewicht ist = 1,56 (Kolbe. Riche bei 12° C.), 1,59 (Regnault) und 1,629 (bei 0° Pierre) gefunden; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei 78° C. (Regnault. Pierre), bei 77° C. (Kolbe. Riche). Die Dampfdichte ist 5,3 gefunden (berechnet

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 212.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 264; Chem. Centralbl. 1860, S. 987.

5,32). Regnault[1]) hat die Spannung des dampfförmigen Chlorkohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; er fand sie:

bei 0° C.	= 30,55mm	bei 70° C.	= 616,48mm	bei 140° C.	= 3711,23mm
„ 10	= 52,08	„ 80	= 843,70	„ 150	= 4519,73
„ 20	= 85,49	„ 90	= 1129,04	„ 160	= 5453,88
„ 30	= 135,12	„ 100	= 1481,19	„ 170	= 6534,58
„ 40	= 206,51	„ 110	= 1907,21	„ 180	= 7792,33
„ 50	= 305,39	„ 120	= 2415,23	„ 195	= 10116,74
„ 60	= 439,66	„ 130	= 3013,49		

Wird der Chlorkohlenstoff wiederholt durch ein lebhaft rothglühendes Rohr geleitet, so zerfallt er in chlorärmere Verbindungen und Chlorgas, nach Regnault bildet sich grösstentheils C_4Cl_4, zuweilen auch C_4Cl_6, oder bei stärkerem Glühen auch C_4Cl_2; nach Kolbe bildet sich neben freiem Chlor ein flüssiges Gemisch von C_4Cl_4 und C_4Cl_6, welches sich in trockenem Chlorgas fast augenblicklich in feste C_4Cl_6 verwandelt. Wird der Chlorkohlenstoff in Dampfform mit Wasserstoffgas gemengt durch eine mit Bimsstein gefüllte glühende Röhre geleitet, so bildet sich Sumpfgas, C_2H_4, und Aethylen (Berthelot). In der Weingeistflamme erhitzt, verbrennt das Kohlensuperchlorid unter Bildung von Salzsäuredämpfen. Es wird nicht von wässeriger, und nur langsam von alkoholischer Kalilösung zersetzt, wobei sich Chlorkalium und kohlensaures Kali bildet. Beim längeren Erhitzen des Zweifach-Chlorkohlenstoffs mit weingeistiger Kalilösung in einem verschlossenen Glasrohr auf 100° C. bildet sich, nach Berthelot, Aethylengas neben Chlorkalium und kohlensaurem Kali; zugleich sollen sich auch noch flüssige Producte und Huminsubstanzen bilden. Eine Lösung von Kaliumsulfhydrat wirkt auch beim Erwärmen auf den Chlorkohlenstoff nicht ein. Mit Schwefelwasserstoffgas zum Glühen erhitzt, bildet sich Schwefelchlorkohlenstoff, $C_2Cl_2S_2$ (s. unten). Bringt man den Chlorkohlenstoff in einen Kolben mit Zink und Schwefelsäure zusammen, so wird er durch den Wasserstoff zu Chloroform und Salzsäure reducirt: $C_2Cl_4 + 2H = C_2HCl_3 + HCl$ (Geuther). Beim Erhitzen mit Jodkalium, Kupfer und Wasser zersetzt sich der Zweifach-Chlorkohlenstoff und giebt ein Gemenge von Sumpfgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure (Berthelot).

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Chlorkohlenstoff nicht auf Anilin ein, damit einige Zeit auf 170° bis 180° C. erhitzt, bildet sich eine weiche oder feste schwarze Masse, ein Gemenge von in Wasser löslichen und darin unlöslichen Substanzen, unter letzteren eine krystallinische Base, welche Hofmann Carbotriphenyltriamin (s. d. Art.) nennt und ein in Wasser schwerlöslicher prachtvoller rother Farbstoff Anilinroth, Fuchsin, Azaleïn genannt (Hofmann[2]). Monnes und Dury[3]). Dollfuss-Galline[4]). Bolley[5]). Auch Triäthylphosphin zersetzt den Chlorkohlenstoff leicht unter Bildung einer krystallinischen Substanz (Hofmann[6]).

Es giebt verschiedene Verbindungen von Schwefel Chlor und

[1]) Compt. rend. T. L, p. 1068. — [2]) Compt. rend. T. XLVII, p. 492; Chem. Centralbl. 1858, S. 863. — [3]) Rept. de Chim. appl. 1861, Jan. p. 12; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 392. — [4]) Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1860, Dec. T. XXX, p. 556. — [5]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLX, S. 57. — [6]) Lond. R. Soc. Proceed. T. X, p. 189; Chem. Centralbl. 1860, S. 172; Compt. rend. T. XLIX, p. 928.

Kohlenstoff, welche der Zusammensetzung nach als Kohlensuperchlorid angesehen werden können, in welchem ein oder mehrere Aequivalente Chlor durch Schwefel ersetzt sind, oder als Verbindungen von Schwefelkohlenstoff mit Chlorkohlenstoff; daran schliessen sich auch einige sauerstoffhaltende Verbindungen, über deren Constitution noch wenig bekannt ist.

Einfach-Schwefelchlorkohlenstoff.

Trichlormethylsulfur. Empirische Formel: $C_2 Cl_3 S$, vielleicht $3 (C_2 Cl_4) + C_2 S_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_2 Cl_3 \\ C_2 Cl_3 \end{matrix}\right\} S_2$. Von Riche[1]) untersucht. Entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas auf Einfach- oder Zweifach-Schwefelmethyl so wie auf Rhodanmethyl. Lässt man Chlor anfangs sehr langsam und unter Abkühlung im diffusen Licht auf Schwefelmethyl einwirken, so bildet sich zuerst ein Oel $C_2 H_2 Cl S$, welches bei fortgesetzter Einwirkung in $C_2 H Cl_2 S$ übergeht; behandelt man dieses Oel bei directem Sonnenlicht mit Chlorgas, so entsteht eine hellrubinrothe Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation zurst Chlorschwefel und Kohlenstoffsuperchlorid giebt, zwischen 155° und 163° C. geht aber dann der Einfach-Schwefelchlorkohlenstoff über, der durch wiederholte Rectification gereinigt wird. Es bildet eine klare hellgelbe stark und durchdringend riechende Flüssigkeit, welche in Alkohol und Aether löslich und bei 156° bis 160° C. ohne Zersetzung destillirbar ist, ihre Dampfdichte ist = 5,68 gefunden (berechnet 4,64 bei einer Condensation von $C_2 Cl_3 S$ auf 4 Volumen), sie wird durch wässeriges Kali nicht zersetzt, wie es scheint.

Zweifach-Schwefelchlorkohlenstoff.

Formel: $C_2Cl_2S_2$, vielleicht $C_2 Cl_2 S_2$, d. i. Kohlensäure, worin der Sauerstoff theils durch Chlor, theils durch Schwefel ersetzt ist. Oder $C_2 Cl_4 + C_2 S_4$. Von Kolbe[2]) dargestellt und untersucht. Bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlensuperchlorid in der Hitze, oder bei Zersetzung von Schwefelkohlenstoff durch Chlorgas bei Ausschluss vom Tageslichte. Man leitet den Dampf von Chlorkohlenstoff gemengt mit Schwefelwasserstoff zuerst durch ein glühendes Rohr, und dann durch einen Kühlapparat. Schüttet man in eine geräumige Flasche, welche mit sorgfältig getrocknetem Chlorgase (bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich leicht schwefligsaures Kohlensuperchlorid) angefüllt ist, einige Gramm Schwefelkohlenstoff, und lässt sie, wohl verschlossen, mehrere Tage lang im Dunkeln oder auch im Sonnenlicht stehen, so verschwindet allmälig die Farbe des Chlors, und der Schwefelkohlenstoff verwandelt sich in ein dunkelgelbes Liquidum, welches Schwefelchlorkohlenstoff und Chlorschwefel enthält; letzterer zersetzt sich auf Zusatz von Wasser, während der Schwefelchlorkohlenstoff sich als ein ölartiger Körper abscheidet; durch Destillation mit Wasser und etwas Magnesia wird er rein erhalten. Die vortheilhafteste Darstellungsweise ist diejenige, dass man Schwefelkohlenstoff mit

---

[1]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 910; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 283; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 353; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 152; Pharm. Centralbl. 1854, S. 908.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 43; Bd. LIV, S. 147.

Braunstein und Chlorwasserstoffsäure in einem verschlossenen Gefässe, unter häufigem Schütteln, mehrere Wochen lang stehen lässt und die Masse dann der Destillation unterwirft.

Der Doppelt-Schwefel-Chlorkohlenstoff ist ein gelbes mit Wasser nicht mischbares Liquidum von sehr heftigem, die Augen stark reizendem Geruch; specif. Gewicht = 1,46; siedet bei ungefähr 70° C.; wird weder durch Wasser, noch durch Säuren verändert. Kalilauge zersetzt denselben langsam, unter Bildung von kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und Abscheidung von Kohlenstoffsuperchlorid.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid.

Chlorkohlenoxyd-chlorunterschweflige Säure: $\text{COꞒl} . \text{SOꞒl}$. Camphorähnliche Verbindung von Berzelius und Marcet. Formel: $\text{CꞒl}_2\text{SO}_2$ oder $\text{C}_2\text{Ꞓl}_4 . \text{S}_2\text{O}_4$. Es lässt sich auch als kohlensaurer Zweifach-Chlorschwefel betrachten = $\text{SꞒl}_2 . \text{CO}_2$. Diese Verbindung ist von Berzelius und Marcet, später von Kolbe untersucht, sie bildet sich durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Königswasser oder mit feuchtem Chlorgas.

Zur Darstellung dieses Körpers übergiesst man 1 Thl. Schwefelkohlenstoff mit 16 Thln. starkem Königswasser, und lässt das Gemenge bei etwa 21° C. in einem nicht fest verschlossenen Gefässe stehen; die Flüssigkeit färbt sich pomeranzengelb, wird aber nach und nach blässer, und verwandelt sich endlich unter Entwickelung von Stickoxyd in eine weisse krystallinische camphorartige Masse, die man mit kaltem Wasser abwäscht, zur Entfernung der freien Säure (Berzelius und Marcet).

Schneller entsteht diese Verbindung, wenn man Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammenbringt (Berzelius).

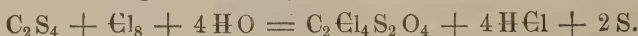
Nach Kolbe[1]) erhält man dieses schwefligsaure Kohlensuperchlorid am leichtesten in grösserer Menge, wenn man eine geräumige (etwa 6 Liter fassende) Glasflasche mit einer Chlormischung von Braunstein und Salzsäure zur Hälfte füllt, darauf 50 Gramm Schwefelkohlenstoff hinzufügt und die mit einem gut passenden Glasstopfen verschlossene Flasche zuerst an einem kühlen Orte einige Tage stehen lässt, später unter öfterem Umschütteln mehrere Tage lang einer Temperatur von etwa 30° C. aussetzt, bis der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs umgewandelt ist. Durch einen Zusatz von etwa 200 Grm. roher käuflicher Salpetersäure zu obiger Chlormischung wird die Zersetzung sehr beschleunigt. Um das Zerspringen der Flasche durch den Druck der eingeschlossenen Gase zu verhindern, muss der Stopfen von Zeit zu Zeit gelüftet werden. — Nach beendeter Zersetzung wird der ganze Gehalt der Glasflasche in einem weiten Glaskolben übergefüllt und aus diesem im Oelbade destillirt, nachdem man ihn mit einem weiten Liebig'schen Kühlapparat verbunden hat. Hierbei geht zuerst unzersetzter Schwefelkohlenstoff, gemengt mit einem übelriechenden gelben ölartigen Liquidum, in die Vorlage über; Chlorgas entweicht wenig mehr oder gar nicht. Zuletzt destillirt das schwerer flüchtige schwefligsaure Kohlensuperchlorid und setzt sich in dem Kühlrohr als festes weisses Sublimat ab, welches nach beendeter Destillation durch gelindes

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 148.

Stossen leicht abgelöst werden kann. Man erhält davon nahezu das Doppelte vom Gewicht des angewandten Schwefelkohlenstoffs.

Die Zersetzung ist hier folgende:



$$C_2S_4 + Cl_8 + 4\,HO = C_2Cl_4S_2O_4 + 4\,HCl + 2\,S.$$

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid ist ein weisser krystallinischer (wie es scheint würfliger) dem Camphor ähnlicher Körper. Die Verbindung besitzt einen eigenthümlichen starken Geruch, verursacht zugleich ein heftiges Thränen der Augen und, in grösserer Menge eingeathmet, ein unerträgliches Kratzen im Schlunde, ohne übrigens giftig zu sein; ihr Geschmack ist brennend scharf hinterher säuerlich. Die Verbindung röthet Lackmus, sie löst sich nicht in kaltem Wasser, durch heisses Wasser wird sie zersetzt; in Alkohol und Aether, in Schwefelkohlenstoff, fetten oder flüchtigen Oelen ist sie löslich. Das schwefligsaure Kohlenchlorid schmilzt bei 135° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es siedet bei 170° C., seine Dampfdichte beträgt 7,43 (berechnet 7,5 = 1 Vol. Kohlensäurechlorid = 5,29 + 1 Vol. schweflige Säure = 2,22); es kann sowohl für sich wie mit Wasser leicht destillirt werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft verdunstet es rasch, und sublimirt ähnlich dem Camphor in verschlossenen Gefässen an den kälteren Wänden in kleinen farblosen durchsichtigen demantglänzenden rhombischen Tafeln. Der kleinere Basiswinkel kommt dem Winkel von 60° so nahe, dass durch Abstumpfung der beiden gegenüberliegenden scharfen Seitenkanten eine beinahe reguläre sechsseitige Säule entsteht. Beide Formen erhält man sehr deutlich ausgebildet, wenn die Substanz in einer evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Flasche durch die Wärme der Hand langsam sublimirt. Die sechsseitigen Tafeln finden sich dann der erwärmten Stelle meist zunächst; weiter davon entfernt nimmt man die rhombischen Säulen wahr. Feucht sind die Krystalle weiss und undurchsichtig, und bilden dann baumartige Verzweigungen, wie das Eis an gefrorenen Fensterscheiben (Kolbe).

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid wird erst in dunkler Rothglühhitze zersetzt, in Kohlenchlorid (C_4Cl_4) schweflige Säure und freies Chlor. Glühende Eisenfeile bildet damit Kohlensäure und Kohlenoxyd neben Schwefeleisen und Chloreisen. Siedendes Wasser zerlegt es in Salzsäure, schweflige Säure und Kohlensäure; in Berührung mit Wasser und Luft zersetzt es sich langsam in ähnlicher Weise; es bildet sich aber zugleich Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure.

Kaustische Alkalien bewirken eine bemerkenswerthe Umwandlung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids. Wenn man dasselbe mit einer mässig starken Kalilauge übergiesst und bei gelinder Wärme damit digerirt, so findet vollständige Auflösung statt, wenn genug freies Kali vorhanden war. Fügt man von ersterem im Uebermaass hinzu, so hat man nach einiger Zeit eine vollkommen neutrale Flüssigkeit, von der das überschüssige schwefligsaure Kohlensuperchlorid abdestillirt werden kann. Aus der nachher noch weiter eingedampften Salzlauge krystallisirt beim Erkalten trichlormethyldithionsaures (chlorkohlenunterschwefelsaures) Kali (s. d. Bd. V, S. 252). Die Mutterlauge enthält Chlorkalium:



$$2\,(CCl_2\,SO_2) + 2\,KO = KO\,.\,(C_2Cl_3)\,S_2,O_5 + KCl.$$

Mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure gekocht, zerfällt es in schweflige Säure, Salzsäure und Chlorkohlenoxyd.

Reducirende Körper, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff Zinnchlorür oder Wasserstoff im *status nascens*, bewirken eine Reduction des schwefligsauren Kohlensuperchlorids in der Weise, dass demselben 1 Aeq. Chlor ohne Ersatz entzogen wird:



$$C\,Cl_2\,SO_2 + SO_2 + HO = C\,Cl\,SO_2 + SO_3 + HCl.$$

Die gleiche Zersetzung findet durch Electrolyse bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkelektroden statt. Das dabei entstehende neue Product ist

Schwefligsaures Kohlenchlorid.

Kohlensaurer Einfach-Chlorschwefel: $CCl.SO_2$ oder $CO_2.ClS$. Man erhält dasselbe am besten, indem man durch eine weingeistige Lösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids so lange einen Strom von schwefliger Säure leitet, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Dampft man alsdann dieselbe rasch ein, so entweicht mit dem Alkohol der Ueberschuss von schwefliger Säure und Salzsäure. Die rückständige farb- und geruchlose Flüssigkeit enthält dann das schwefligsaure Kohlenchlorid mit Schwefelsäure gemengt in Auflösung.

Das schwefligsaure Kohlenchlorid ist so leicht veränderlich, dass es nicht gelingt, dasselbe rein darzustellen. Es besitzt namentlich zum Sauerstoff grosse Verwandtschaft, und zersetzt sich damit rasch in Chlorkohlenoxyd und Schwefelsäure. Eine kleine Menge der wässerigen Lösung auf eine ebene Fläche ausgegossen, wo es der Luft eine grosse Oberfläche darbietet, erfüllt ein grosses Zimmer bald dergestalt mit den erstickenden Dämpfen von Chlorkohlenoxyd, dass man kaum noch darin zu respiriren vermag.

Mit Chlorgas verbindet es sich direct wieder zu schwefligsaurem Kohlensuperchlorid, welches sogleich aus seiner wässerigen Lösung niederfällt, sobald man Chlorgas hineinleitet. Brom bewirkt eine ähnliche Färbung, wahrscheinlich von $CClBr.SO_2$. Jod bringt keine Fällung hervor.

Rauchende Salpetersäure mit einer Auflösung von schwefligsaurem Kohlenchlorid gemengt (am besten mit derjenigen, welche man durch Behandeln von Zinnchlorürlösung mit schwefligsaurem Kohlensuperchlorid erhält), bewirkt eine lebhafte Reaction; unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen geht in die abgekühlte Vorlage ein intensiv blau gefärbter ölartiger Körper über, von penetrantem dem des Chlorcyans ähnlichen Geruch, der durch Schütteln mit Kalilauge farblos erhalten werden kann, und wahrscheinlich identisch ist mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorür-Bichlorwasserstoff erhaltenen Verbindung: $CClNO_4$ (s. Bd. V, S. 461).

Die Entstehung des schwefligsauren Kohlenchlorids und sein Verhalten gegen Alkalien giebt Aufschluss über seine Zusammensetzung, welche direct nicht hat ermittelt werden können. Durch Kochen seiner wässerigen Auflösung mit Kalilauge verliert es die Eigenschaft, durch Chlor gefällt zu werden, und nach dem Verdampfen scheidet sich bichlormethyldithionsaures (chlorformylunterschwefelsaures) Kali (s. d.

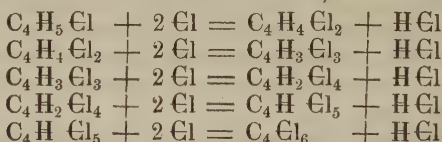
Bd. V, S. 250) aus: $KO . (C_2 H Cl) S_2 O_5$. Es findet hierbei demnach eine Assimilation der Elemente des Wassers statt:



$$2 (C Cl SO_2) + KO . HO = KO . (C_2 H Cl_2) S_2 O_5.$$

II. Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoffsuperchlorür, Perchloräther, *Perchloride de carbone*, *Chlorure d'ethylene perchlorè*, *Chlorure de Chloréthose* (Laurent). Formel: $C_4 Cl_6$. Diese Verbindung lässt sich als fünffach gechlortes Aethylchlorür ansehen, $C_4 Cl_5 Cl$, oder als gechlortes Aethylenbichlorür $C_4 Cl_4 . Cl_2$, so wie als Trichloracetylperchlorid $C_4 Cl_3 . Cl_3$. Dieser Körper bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise; nach Faraday beim Einwirken überschüssigen Chlorgases auf Einfach-Chlorkohlenstoff. Regnault hat gezeigt, wie bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in dieser Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor substituirt wird, indem gleichzeitig jedesmal 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure austritt, und zuletzt Anderthalb-Chlorkohlenstoff entsteht,



$$C_4 H_5 Cl + 2 Cl = C_4 H_4 Cl_2 + H Cl$$
$$C_4 H_4 Cl_2 + 2 Cl = C_4 H_3 Cl_3 + H Cl$$
$$C_4 H_3 Cl_3 + 2 Cl = C_4 H_2 Cl_4 + H Cl$$
$$C_4 H_2 Cl_4 + 2 Cl = C_4 H Cl_5 + H Cl$$
$$C_4 H Cl_5 + 2 Cl = C_4 Cl_6 + H Cl$$

wonach man denselben als fünffach gechlortes Aethylchlorür ansehen könnte.

Diese Verbindung bildet sich gleichfalls in Folge ähnlicher Substitutionen durch Einwirkung von Chlor auf das Oel des ölbildenden Gases, zuletzt im Sonnenlichte (vergl. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 553, und hier folgd. S.). Malaguti[1]) hat das Kohlenstoffsuperchlorür erhalten durch Einwirkung des Chlors auf Amyloxyd in directem Sonnenlichte und in der Wärme, indem er das nach vollendeter Einwirkung erhaltene Product mit alkoholischer Kalilösung behandelte, wobei sich viel Chlorkalium bildete; auf Zusatz von Wasser schied sich dann der Anderthalb-Chlorkohlenstoff mit anderen chlorhaltigen Substitutionsproducten und Valeriansäure verunreinigt aus. — Ferner erhält man diesen Chlorkohlenstoff bei Einwirkung von Chlor auf schwefligsaures Aethyloxyd im Sonnenlicht (Ebelmen und Bouquet). — Aether wird durch überschüssiges Chlor in der Sonne bald in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd, bald in fünffach gechlorten Aether verwandelt, welcher aber bei der Destillation ebenfalls in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd zerfällt (Regnault. Malaguti). — Leblanc[2]) erhielt denselben durch Einwirkung von Chlor auf Essigäther erst im Schatten, darauf im Sonnenlichte. — Bouis[3]) beobachtete die Bildung dieses Chlorkohlenstoffes bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte auf eine siedende Lösung von Cyanquecksilber, wobei es sich im *status nascens* mit Chlorcyan verbindet; beim Erhitzen dieser Verbindung destillirt der Anderthalb-Chlorkohlenstoff über und schiesst nach wiederholten Destillationen in Krystallen an.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 417. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 197. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 446.

Nach Riche[1]) bildet dieser Chlorkohlenstoff sich auch bei Behandlung von Schwefeläthyl mit Chlorgas im directen Sonnenlicht; nach Geuther und Hofacker[2]) in ähnlicher Weise aus salzsaurem Aethylamin.

Am vortheilhaftesten stellt man den Anderthalb-Chlorkohlenstoff in grösseren Mengen dar, indem man, nach Faraday, das Oel des ölbildenden Gases in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aussetzt, unter öfterem Zufügen von wenig Wasser, um das erzeugte chlorwasserstoffsaure Gas zu absorbiren, und unter öfterem Erneuern des Chlorgases, so lange sich dieses noch verändert. Hierauf wäscht man die gebildeten Krystalle zur Entfernung der meisten Chlorwasserstoffsäure mit Wasser, presst sie zwischen Papier aus, und erhitzt zum Sublimiren. Das Sublimat löst man in Weingeist, giest die Lösung in Wasser, welches wenig Kali enthält; der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, dann ausgepresst und getrocknet, endlich durch Umkrystallisiren aus Alkokol oder Sublimiren gereinigt.

Auch beim Behandeln des nahe zum Sieden erhitzten Oels des ölbildenden Gases in Chlorgas, so lange sich noch Salzsäure bildet, entsteht viel Chlorkohlenstoff, welcher bei starker Abkühlung herauskrystallisirt.

Gleichfalls in reichlicher Menge erhält man jene Verbindung, nach Regnault, wenn man Weingeist mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, das entweichende Chloräthylgas zur Reinigung durch Wasser und Schwefelsäure leitet und in einer Flasche unter Einwirkung der Sonne mit Chlorgas zusammentreten lässt.

Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff bildet wasserhelle Krystalle, zuweilen gerade rhombische Prismen des zwei- und zweigliedrigen Systems (Laurent. Brocke), er riecht stark gewürzhaft camphorartig, ist aber fast geschmacklos und leicht zerreiblich, zeigt die Härte des Zuckers, sein specif. Gewicht ist ungefähr 2,0; er leitet nicht die Elektricität, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sowie in flüchtigen und fetten Oelen; er schmilzt bei 160° C. und siedet bei 182° C., hierbei krystallinisch sublimirend. Die Dampfdichte beträgt, nach Regnault, 8,157 (berechnet 8,21).

Der Chlorkohlenstoff ist schwer verbrennlich. In der Weingeistflamme verbrennt er mit rother Flamme, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure; mit Sauerstoffgas gemengt durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt das Gemenge in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd. Bei wiederholter Destillation oder beim Leiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre zersetzt er sich in Einfach-Chlorkohlenstoff und Chlorgas.

Mit Wasserstoff im *status nascens* wird er vollständig zu Einfach-Chlorkohlenstoff, $C_4 Gl_4$ (s. S. 1131). Mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre geleitet, bildet der Chlorkohlenstoff Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Kohle; nach Berthelot bildet sich bei anfangender Rothglühhitze namentlich Aethylengas und etwas Sumpfgas. Der Chlorkohlenstoff absorbirt nicht Ammoniak, wird aber in der Hitze dadurch zersetzt. Bei mässiger Wärme schmilzt er mit Jod

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 297; Compt. rend. T. XXXIX, p. 910; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 353.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 51.

zusammen und tritt bei stärkerer Hitze 2 Aeq. Chlor an dasselbe ab, so dass Einfach-Chlorkohlenstoff und Chlorjod entsteht.

Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff löst sich in kochender Salpetersäure und scheidet sich daraus zum Theil beim Erkalten, zum Theil bei Wasserzusatz wieder aus. Seine Lösungen in Salpetersäure oder Weingeist werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Beim Kochen mit Kohle, Salpetersäure, Schwefelsäure, wässerigem Ammoniak, Kali oder Natron erleidet derselbe keine Zersetzung.

Die meisten Metalle zerlegen den Chlorkohlenstoff in der Glühhitze unter Bildung von Chlormetall und Abscheidung von Kohle.

Wird der Anderthalb-Chlorkohlenstoff mit 8 Aeq. Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Tage auf 210° bis 220° C. erhitzt, so bildet sich Chlormetall und durch Austausch des Chlors gegen Sauerstoff oxalsaures Kali:



$$C_4Cl_6 + 8\,KO.HO = 2\,KO.C_4O_6 + 6\,KCl + 8\,HO.$$

Doch ist diese Zersetzung immer sehr unvollständig (Geuther[1]). Bei fortgesetztem Erhitzen von Anderthalb-Chlorkohlenstoff mit weingeistigem Kali in zugeschmolzener Glasröhre auf 100° C. entsteht, nach Berthelot, Aethylen neben Wasserstoffgas, etwas Oxalsäure und andere nicht näher untersuchte Producte, namentlich Humussubstanzen.

Mit weingeistigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium entwickelt der Anderthalb-Chlorkohlenstoff schon bei schwachem Erwärmen mit Heftigkeit Schwefelwasserstoffgas, Chlorkalium scheidet sich ab und bei der Destillation erhält man ein Gemisch von Weingeist und Einfach-Chlorkohlenstoff.

Die Erdalkalien zerlegen den dampfförmigen Chlorkohlenstoff unter Feuererscheinung, indem sich Chlormetall und kohlensaures Salz unter Abscheidung von Kohle bildet; mit den Oxyden der schweren Metalle bildet sich beim Erhitzen Chlormetall und Kohlensäure (so bei Kupferoxyd, Bleihyperoxyd, Quecksilberoxyd u. a.) oder auch noch Kohlenoxyd (so bei Bleioxyd u. a.).

Der Chlorkohlenstoff wurde vor einigen Jahren als Specificum gegen Cholera empfohlen, aber hat sich wenig wirksam bewiesen; Aran empfiehlt diese Verbindung als Anästheticum namentlich um locale Gefühllosigkeit hervorzubringen.

An diesen Anderthalb-Chorkohlenstoff schliessen sich Verbindungen, in welchen ein Theil des Chlors durch Brom oder Schwefel ersetzt ist.

Brom-Chlorkohlenstoff.

Bromure de chlorètose (Malaguti). Formel: $C_4Cl_4Br_2$. Die rationelle Zusammensetzung dieser dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff analogen Verbindung ist nicht bekannt, der Formel nach lassen sich mehrere annehmen. Vielleicht ist es vierfach-gechlortes Aethylenbromür. Diese Verbindung wird, nach Malaguti[2]), erhalten, wenn man Einfach-Chlorkohlenstoff mit Brom dem directen Sonnenlichte aussetzt; in wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, welche man durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Die

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 174.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 24.

Krystallform des Brom-Chlorkohlenstoffs fand Nickles[1]) übereinstimmend mit der des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs als ein gerades rhombisches Prisma. Die Krystalle besitzen bei 21° C. ein specif. Gewicht = 2,3, schmecken schwach gewürzhaft, fangen bei 100° C. an zu verdunsten, zersetzen sich bei ungefähr 200° C. in Brom und Einfach-Chlorkohlenstoff, und bei Behandlung mit Einfach-Schwefelkalium in Bromkalium und Einfach-Chlorkohlenstoff.

Schwefel-Chlorkohlenstoff.

Formel: $C_4 Cl_5 S$. Nach Riche[2]) bildet sich diese Verbindung, der Zusammensetzung nach vielleicht fünffach gechlortes Schwefeläthyl, bei Behandlung von Schwefeläthyl mit Chlorgas im Sonnenlicht; bei der Rectification der öligen Flüssigkeit geht die genannte Flüssigkeit bei 185° bis 200° C. als ein dunkelgelbes Liquidum fort.

III. Kohlenstoffchlorid.

Einfach-Chlorkohlenstoff, Vierfach gechlortes Aethylen, *Protochlorure de carbone*, *Ethylene perchloré*, *Chloréthose* (Laurent). Formel $C_4 Cl_4$; danach vielleicht Trichloracetylchlorür, $C_4 Cl_3 . Cl$. Von Faraday (1821) entdeckt und untersucht.

Wird nach Faraday erhalten, wenn Kohlenstoffsuperchlorür in Dampfform durch eine mit Glasstücken angefüllte glühende Röhre geleitet und in einer kaltgehaltenen Vorlage condensirt wird. Durch mehrmalige Destillation wird es von Chlor und von Kohlenstoffsuperchlorür befreit. Nach Regnault bereitet man es am besten, wenn man die alkoholische Lösung von Kohlenstoffsuperchlorür in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat tropft, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während Chlorkalium niederfällt. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird das Kohlenstoffchlorid durch Wasser gefällt.

Wie der Anderthalb- wird auch der Zweifach-Chlorkohlenstoff beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in Einfach-Chlorkohlenstoff zersetzt; von dem etwa noch beigemengten Anderthalb-Chlorkohlenstoff lässt es sich nach der oben angegebenen Weise (s. S. 1130) durch Behandlung mit weingeistiger Lösung von Kaliumsulfhydrat befreien. Der Einfach-Chlorkohlenstoff lässt sich daher auch aus dem Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff durch solche Behandlung darstellen (s. oben); nach Geuther[3]) auch, wenn man diesen mit Zink und Wasser zusammenbringt und von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure unter Umschütteln hinzusetzt; er lässt sich dann mit den Wasserdämpfen überdestilliren.

Der Einfach-Chlorkohlenstoff ist ein farbloses dünnflüssiges Oel von stark lichtbrechender Kraft und camphorartigem Geruch, sein specif. Gewicht ist, nach Faraday (wohl zu niedrig), zu 1,553 gefunden, nach Regnault 1,619 bei 20° C., nach Geuther 1,612 bei 10° C., nach Pierre 1,649 bei 0° C.; es wird noch nicht bei — 18° C. fest, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; es siedet nach Regnault bei 123° C., nach Geuther bei 117° C. Seine Dampfdichte ist 5,82.

---

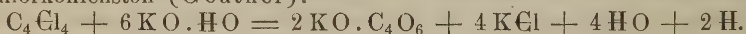
[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 30. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 283. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 212.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zerfällt der Einfach-Chlorkohlenstoff in Chlorgas und Kohle; bei mässiger Glühhitze erhält man neben dem Chlor Kohlenstoffchlorür. Er verbrennt nicht beim Erhitzen an der Luft für sich, aber in der Weingeistflamme mit lebhaft gelber Flamme, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Der Dampf desselben mit Chlorwasserstoffsäure gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt unter Feuererscheinung in Chlorwasserstoffgas und Kohle; mit Knallgas durch den elektrischen Funken zersetzt, bildet sich neben Chlorwasserstoffgas auch Kohlenoxydgas; nach Berthelot bildet sich hier bei anfangender Rothglühhitze Aethylengas in merkbarer Menge.

Trockenes Chlorgas wird von Einfach-Chlorkohlenstoff unter gelber Färbung absorbirt, bei Einwirkung von Sonnenlicht wird die Masse entfärbt und es bildet sich krystallinischer Anderthalb-Chlorkohlenstoff; unter einer Schicht von Wasser bildet sich hierbei zugleich Trichloressigsäure (Kolbe[1]). Brom verwandelt das Kohlenchlorür im Sonnenlicht leicht in die krystallinische Verbindung $C_4Cl_4Br_2$ (s. oben); Jod löst sich in dem Oel mit rother Farbe ohne Zersetzung zu bewirken.

Das Kohlenstoffchlorid ist unlöslich in Salpeter-, Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure und wird von diesen nicht zersetzt; es verschluckt reichlich Chlorgas.

Beim längeren Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit einer alkoholischen Kalilösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° C. bildet sich Aethylengas und Wasserstoffgas, zugleich bilden sich aber verschiedene flüssige Producte und unlösliche humusartige Substanzen (Berthelot). Wird das Kohlenchlorid mit 6 Aeq. Kalihydrat längere Zeit auf 200° C. erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff Oxalsäure, und zwar ist diese Umwandlung vollständiger als bei dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff (Geuther):



$$C_4Cl_4 + 6\,KO.HO = 2\,KO.C_4O_6 + 4\,KCl + 4\,HO + 2\,H.$$

Leitet man den Dampf des Einfach-Chlorkohlenstoffs über glühenden Baryt, so entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Chlorbarium, Kohlensäure und wenig Kohle.

Wie das Kohlensuperchlorid scheint auch das Kohlenchlorid sich mit schwefliger Säure zu $CClSO_2$ zu vereinigen (s. schwefligsaures Kohlenchlorid S. 1127).

Nach Reynoso bewirkt auch dieser Chlorkohlenstoff beim Einathmen Anästhesie.

IV. Kohlenstoffchlorür.

Kohlenstoffsubchlorid, Halbchlorkohlenstoff. Einfachste Formel: C_4Cl_2; nach Berthelot ist die richtige Formel $C_{20}Cl_{10}$, vielleicht ein an die Naphtalinreihe sich anschliessendes Product. Diese Verbindung ist zuerst von Julin beobachtet, dann von Philips und Faraday, später von Regnault untersucht. Julin erhielt den Körper zufällig bei der Destillation von rohem Salpeter mit gebranntem

---

[1]) Sonach lässt sich, wie Kolbe gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff durch Chlor in der Glühhitze in Kohlenstoffsuperchlorid, dieses durch Glühen in den Einfach-Chlorkohlenstoff, letzterer durch Chlor und Wasser in Trichloressigsäure und diese endlich durch Kaliumamalgam in Essigsäure verwandeln.

Eisenvitriol in einer gusseisernen Retorte, wobei wahrscheinlich das Gusseisen den Kohlenstoff und der rohe Salpeter das Chlor lieferte. — Nach Regnault sublimirt diese Verbindung in feinen seideglänzenden Nadeln bei wiederholtem Durchleiten von Chloroform oder Einfach-Chlorkohlenstoff durch ein stark glühendes mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr; man löst die Nadeln in Aether, dampft das Filtrat ab und sublimirt den Rückstand.

Es bildet weisse zarte seideglänzende Nadeln; ist geschmacklos, in der Kälte fast geruchlos, löst sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, in Aether oder heissem Terpentinöl; schmilzt, kocht und sublimirt zwischen 175^0 und 200^0 C.; lässt sich jedoch schon bei 120^0 C. ohne Schmelzung in langen Nadeln sublimiren; und riecht dann eigenthümlich, etwas nach Wallrath. Verbrennt am Kerzenlichte mit grünblauer Flamme und schwachem Geruch nach Chlor.

Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt der Halbchlorkohlenstoff in Chlor und Kohle. Der über Quecksilber mit Sauerstoff gemengte Dampf verbrennt, durch den elektrischen Funken entzündet, zu Chlorquecksilber und Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Mit Wasserstoff gemengt durch eine schwachglühende mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre geleitet, bildet sich eine merkbare Menge eines krystallinischen Körpers von den Eigenschaften des Naphtalins. Mit Kupferoxyd geglüht, bildet sich Chlorkupfer, metallisches Kupfer und Kohlensäure. Kalium, Phosphor, Eisen und Zinn scheiden aus dem Dampfe in der Glühhitze Kohle ab und nehmen das Chlor auf. Stark erhitzter Kalk zerlegt den dampfförmigen Chlorkohlenstoff unter Erglühen und Bildung von Chlorcalcium und Kohle.

Chlorgas wirkt auch im Sonnenlicht nicht auf dieses Kohlenstoffchlorür ein; Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure wirken weder lösend noch zersetzend, auch wässeriges Kali ist ohne Einwirkung.

Kohlenstoffchlorid von Cahours.

Cahours[1]) giebt an, durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Propylengas einen Chlorkohlenstoff, $C_6 Cl_8$, erhalten zu haben, also sechsfachgechlortes Propylenbichlorid, homolog dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_6$; es ist nur angegeben, dass er ein specif. Gewicht von 1,86 hat und bei 280^0 C. siedet. *Fe.*

Chlorkohlenunterschwefelsäure, syn. mit **Trichlormethyldithionsäure** (s. oben S. 1126 und Bd. IV, S. 252).

Chlorkohlenwasserstoff wurde zuerst das Oel des ölbildenden Gases (s. Bd. IV, S. 553) genannt; jetzt ist eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche diese drei Elemente enthalten, bekannt.

Chlorkupfer, syn. **Atacamit.**

Chlorkupfererz, syn. **Atacamit.**

---

[1]) Compt. rend. T. XXXI, p. 291.

Chlormercur, Chlormercurspath, syn. Quecksilberhornerz oder Calomel.

Chlornatrium wasserhaltiges, syn. Hydrohalit.

Chlorocarbethamid, Chlorocarbethaminsäure, Zersetzungsproducte des fünffach-gechlorten kohlensauren Aethyloxyds mit Ammoniak, nach Gerhardt ist das Amid Chloracetamid; das Ammoniaksalz dieser Aminsäure ist, nach ihm, chloressigsaures Ammoniak (s. Bd. IV, S. 473).

Chlorochalcit, syn. Atacamit.

Chlorochlorsäure s. unter Chlorsäuren S. 1159.

Chloroform, syn. Formylchlorid (s. Bd. III, S. 186).

Chlorogensäure nannte Payen eine nach ihm krystallisirbare Säure, welche später mit der von Rochleder untersuchten amorphen Caffeegerbsäure (s. S. 630) als identisch angesehen wurde; nach Payen findet sich diese Säure in den Caffeebohnen, hauptsächlich an Caffeïn und Kali (s. S. 647) gebunden. Zwenger[1]) glaubt, dass die krystallisirbare Chlorogensäure von Payen unreine Chinasäure sei.

Chloromelan, syn. mit Cronstedtit.

Chloropal, syn. Unghwarit.

Chlorophäit nannte Macculloch[2]) ein in basaltischen Mandelsteinen als Ausfüllung von Blasenräumen vorkommendes Mineral, welches derb, im Bruche muschlig bis erdig, pistazien- bis olivengrün, an der Luft braun und schwarz werdend, durchsichtig bis undurchsichtig, glasartig glänzend bis matt ist, das specif. Gewicht = 2,02 und die Härte = 2,0 bis 3,0 hat. Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einem schwarzen magnetischen Glase, zeigt mit Borax Eisenreaction und ist in Chlorwasserstoffsäure theilweise löslich. Nach der Analyse Forchhammer's[3]) enthält der Chlorophäit von den Faröern 32,85 Proc. Kieselsäure, 21,56 Proc. Eisenoxydul, 3,44 Magnesia und 42,15 Wasser. Mit diesem Chlorophäit stimmen übrigens nicht alle in Sammlungen befindliche Chlorophäit genannte Mineralien überein, wie Kenngott[4]) beispielsweise an einigen erläuterte. *K.*

Chlorophänerit nannte G. Jenzsch[5]) ein Mineral, welches in den Blasenräumen des Amygdalophyr bei Weissig in Sachsen vorkommt, kryptokrystallisch, schwärzlichgrün und milde ist, schmutzig apfelgrünes Strichpulver, geringe Härte und das specif. Gewicht = 2,684 hat. Als Bestandtheile ergaben sich bei unvollständiger Untersuchung 59,4 Proc. Kieselsäure, 12,3 Eisenoxydul, 5,7 Wasser, ausserdem Thonerde, Magnesia, Kalk, Kali und Natron. Das Mineral ist

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Spplbd. I, S. 84. — [2]) Dessen Western Islands T. I, p. 504. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 385. — [4]) Uebers. d. min. Forsch. 1855, S. 40. — [5]) V. Leonh. N. Jahrb. f. Mineral. 1855, S. 798.

leicht schmelzbar zu schwarzem magnetischen Glase, ist in Salzsäure leicht zersetzbar, Kieselsäure zurücklassend. Unter dem Mikroskope bei 300maliger Linearvergrösserung stellte es Aggregate radialgestellter Krystallindividuen dar.

Chlorophan wurde Flussspath genannt, weil er in Stücken oder als Pulver auf einem Eisenblech über Kohlenfeuer erhitzt, phosphorescirt und dabei grün oder auch mit anderen Farben leuchtet.

Chlorophyll, Blattgrün (vergl. d. Art. Bd. II, 2, S. 13). Den dort mitgetheilten Angaben und Thatsachen sind nachstehende seither veröffentlichte anzuschliessen.

Nach den neuesten Untersuchungen von Fremy[1]) lässt sich das Blattgrün in eine blaue, Phyllocyanin, und eine gelbe Substanz, Phylloxanthin, zerlegen. Diese Körper gehen mit Thonerde in Wasser unlösliche Verbindungen ein. Bringt man Thonerdehydrat in eine alkoholische Chlorophylllösung, so verbindet sich keiner seiner Bestandtheile mit der Thonerde, wenn man aber nach und nach Wasser zufügt, verbindet sich zuerst die blaue Substanz und wenig von der gelben mit der Thonerde zu einem dunkelgrünen Niederschlage, während die alkoholische Lösung gelb bleibt; aus sehr wässerigen Lösungen aber werden beide Körper mit einander niedergeschlagen.

Um den blauen und gelben Körper vollständig zu trennen, bringt Fremy eine Mischung von 2 Thln. Aether und 1 Thl. Salzsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, in eine verschliessbare Flasche, und schüttelt, bis die Salzsäure mit Aether gesättigt ist. Mittelst dieser Flüssigkeit lässt sich das grüne Chlorophyll in den blauen und gelben Farbstoff vollständig zerlegen. Das natürliche Blattgrün wird zuerst mit Basen in Berührung gebracht, wodurch es gelb wird; bringt man diesen gelben Körper in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zusammen, so wird er wieder grün. Man kann also willkürlich die grüne Farbe aufheben und wieder herstellen. Schüttelt man das entgrünte Chlorophyll mit der eben beschriebenen ätherischen Salzsäure, so scheidet sich alsbald der Aether gelb gefärbt aus, während die Salzsäure sogleich eine prachtvoll blaue Färbung annimmt. Setzt man Alkohol hinzu, bis die beiden Flüssigkeiten sich mischen, so entsteht wieder grün von der natürlichen Farbe des Blattgrüns.

Das Phyllocyanin lässt sich bei Abschluss der Luft und mittelst verschiedener Säuren herstellen, und zwar aus Körpern, die in Alkohol und Aether löslich sind. Fremy sieht darin einen Beweis, dass es nicht von Proteïnkörpern abstammt.

Fremy untersuchte auch den gelben Farbstoff der ganz jungen Triebe und Blätter, und fand ihn mit dem durch Zersetzung des Chlorophylls erhaltenen identisch. Derselbe liess sich durch Alkohol ausziehen und theilweise durch Behandlung mit Alkohol und Aether in Phyllocyanin verwandeln.

Junge Blätter, welche Fremy Salzsäuredämpfen aussetzte, nahmen schnell eine schöne grüne Farbe an. Die gelben Blätter des Herbstes dagegen enthalten kein Phyllocyanin mehr, sondern nur Phylloxanthin.

---

[1]) Fremy, Compt. rend. T. L, p. 405.

Pfaundler[1]) hat einige Versuche über die Bedingungen der Bildung dieser Farbstoffe angestellt. Indem er verschiedene Pflanzen in destillirtem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zog, dem Lösungen der Nahrungsstoffe zugesetzt waren, bei welchen aber das Eisen vollständig ausgeschlossen war, kam er zu Resultaten, welche die Beobachtungen von Salm-Horstmar im Allgemeinen bestätigten. Die Pflanzen entwickelten sich anfangs normal, allmälig aber wurden sie blasser, die Bleichsucht wurde immer ausgesprochener, einige bekamen trockene Flecken, andere fingen an von der Spitze des Blattes aus zu vergilben. Die ganze Pflanze wurde endlich siech und verkümmerte. Andere Pflanzen, deren Nahrung Eisen zugesetzt wurde, erzeugten ein normales Grün, wurden entwickelter, und überlebten die anderen um ein Beträchtliches. Pfaundler nimmt mit Julius Sachs[2]) an, dass in den Pflanzentheilen, welche fähig sind grün zu werden, ein Chlorophyllchromogen enthalten sei. Aus den Versuchen von Pfaundler geht ausserdem hervor, dass der von Verdeuil zuerst signalisirte Eisengehalt des Chlorophylls wirklich constant zu sein scheint.

Einen den grünen Pflanzenfarbstoffen, wie es scheint, sehr verwandten Körper fand Hlasiwetz[3]) als Zerzetzungsproduct des Berberins bei der Behandlung desselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren. *G.-B.*

Chlorophyllit wurde von Jackson ein Mineral von Haddam in Connecticut und von Unity in Maine in Nord-Amerika genannt, welches für eine Pseudomorphose des Dichroit angesehen wird. Es bildet grosse kurzprismatische Krystalle, deren Umrisse nicht deutlich genug sind, um die Form mit Gewissheit zu ermitteln, dabei jedoch der Herleitung von Dichroit nicht widersprechen. Sie sind parallel der Basisfläche blättrig abgesondert und zeigen auch nach mehreren Richtungen in der verticalen Zone derartige, wenngleich weniger deutliche, zum Theil stenglige Absonderung. Die Farbe ist hell- bis dunkelgrün, der Glanz wachsartig, die dünnen Stücke durchscheinend bis an den Kanten durchscheinend. Die Absonderungsstücke sind mit weissen oder grünlichen Glimmerblättchen bekleidet, welche perlmutterartig glänzen. Die Härte ist sehr verschieden = 3,0 bis 6,0; das specif. Gewicht = 2,7 bis 2,8. Das Mineral ist vor dem Löthrohre unvollkommen schmelzbar und wird von Chlorwasserstoffsäure wenig angegriffen. Es wurde von Whitney[4]), von Delesse[5]) und von Rammelsberg[6]) untersucht und von Letzterem die Formel $3\,RO\,.\,SiO_3 + 3\,(R_2O_3\,.\,SiO_3) + 4\,HO$ aufgestellt, wobei die wesentlichen Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, Eisenoxyd und Wasser sind. Der ganze Habitus des Minerals lässt erkennen, dass es eine Pseudomorphose ist, und da in Folge der Umwandlung zwei Minerale im Gemenge mit einander entstehen, so bezeichnet das Resultat der Analyse, behufs welcher der Glimmer nach Möglichkeit entfernt wurde, den Haupttheil des Chlorophyllit und weist auf den Ursprung aus Dichroit hin, welcher auch aus der Beschaffenheit des Dichroit von demselben Fundorte ersichtlich ist, indem derselbe noch ganz frisch

[1]) Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 37. — [2]) J. Sachs, Chem. Centralbl, 1859, S. 145. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 96. — [4]) Leonh. N. Jahrb. f. Mineral. 1844, S. 479. — [5]) Annal. des mines. T. VI, p. 490. — [6]) Hartmann's Nachtr. S. 136.

mit Klüften durchzogen ist, auf denen sich ein grünes blätteriges Mineral findet. Ein ganz ähnliches Gebilde ist der Esmarkit (s. denselben) welcher auch bei seinen geringen Abweichungen für identisch mit dem Chlorophyllit gehalten wird. *K.*

Chlorosamid s. Trichlorsalhydramid Bd. VII, S. 68.

Chlorospinell, eine grasgrüne Varietät des Spinell, nach H. Rose[1]) wesentlich nach der Formel $MgO . Al_2O_3$ zusammengesetzt, wobei der 11te bis 6te Theil Thonerde durch Eisenoxyd vertreten wird. Er findet sich krystallisirt, Octaëder mit Rhombendodekaëderflächen bildend, im Talkschiefer der Gegend von Slatoust am Ural, und wurde von G. Rose[2]) untersucht und beschrieben. Die Krystalle haben muschligen Bruch, glasartigen Glanz, sind durchscheinend, haben die Härte = 8,0 und das specif. Gewicht = 3,591 bis 3,594. Vor dem Löthrohre erhitzt, wird er bräunlich grün, ist unschmelzbar und erhält nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder. Gepulvert schmilzt er mit Borax oder Phosphorsalz ziemlich leicht zu lichtgrünem Glase, welches beim Erkalten farblos wird. *K.*

Chloroxäthid. Zersetzungsproduct des oxalsauren Aethyloxyds s. d. Art. Bd. V, S. 785.

Chloroxalsäure, syn. Trichloracetoxylsäure Bd. I, S. 101.

Chloroxethose s. Trichloracetyloxyd Bd. I, S. 128.

Chloroxethose, syn. Trichloracetyloxybichlorid (s. Bd. I, S. 126).

Chloroxethosechlorid s. Trichloracetyloxybichlorid s. Bd. I, S. 126.

Chloroxyd, älterer Name für eine unreine Unterchlorsäure (s. S. 1146).

Chloroxydul wurde früher ein Gemenge von Unterchlorsäure und Chlor genannt, von Davy dargestellt.

Chlorphosphorstickstoff s. unter Phosphorstickstoff Bd. VI, S. 454.

Chlorpikrin, ein Zersetzungsproduct verschiedener stickstoffhaltender Säuren; von Stenhouse[3]) dargestellt und untersucht. Die Formel ist nach ihm $C_4 Cl_7 N_2 O_{10}$; nach Gerhardt[4]) ist die Formel wahrscheinlich $C_2 Cl_3 N O_4$, und man kann die Verbindung als ein Nitro-Trichlormethyl[5]) ansehen: $C_2 Cl_3 (N O_4)$. Chlorpikrin bildet sich

[1]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 653. — [2]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 652. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 241; Bd. LVIII, S. 11. — [4]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 34.

[5]) Das von Marignac aus Naphtylchlorür u. Salpetersäure erhaltene Oel (s. Bd. VI, S. 461) reiht sich der Zusammensetzung nach dem Chlorpikrin an, seine Formel ist $C_2 Cl_2 (N O_4)_2$ (Gerhardt).

bei Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure, Anilsäure, Chrysaminsäure, Strychninsäure, oder auf solche Substanzen, welche die genannten Säuren zu bilden im Stande sind. Auch durch Behandlung der genannten Körper mit Chlor, Königswasser oder chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Chlorpikrin, gleichzeitig mit Chloranil, welches letztere sich aber nicht in das erstere umwandeln lässt.

Zur Darstellung von Chlorpikrin setzt man zu in Wasser gelöster Phenylsäure Chlorkalk, und destillirt, es geht Wasser mit einem schweren Oel über, während im Rückstand kohlensaurer und salpetersaurer Kalk bleibt. Das Oel wird mit alkalihaltendem Wasser abgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Chlorpikrin ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel von stechendem dem Chlorcyan oder Senföl ähnlichen, aber nicht so anhaltenden Geruch, sein specif. Gewicht ist = 1,66, es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 120° C. und kann bis 150° C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Es entzündet sich beim Erhitzen nicht. Es ist neutral, wird von Säuren und wässerigen Alkalien nicht verändert, weingeistige Kalilösung zersetzt es nur nach langem Kochen, es bildet sich Kaliumchlorür und Nitrat. Durch eine nicht bis zum Rothglühen erhitzte Röhre geleitet, zersetzt das Chlorpikrin sich vollständig, es bildet sich Chlorgas, Stickoxyd und Chlorkohlenstoff.

Kalium zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber in einem Tage vollständig; beim Erhitzen sogleich, aber dann mit starker Explosion.

Wässeriges Ammoniak zersetzt das Chlorpikrin nicht, aber trockenes Ammoniakgas oder in Weingeist gelöstes bewirkt Zersetzung. *Fe.*

Chlorquecksilber, syn. Quecksilberhornerz oder Kalomel.

Chlorräucherungen s. unter Chlor. S. 1082.

Chlorsäuren. Die Affinität des Chlors zum Sauerstoff ist nur sehr gering und eine unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente noch nicht bewerkstelligt. Dennoch kennen wir eine Reihe Oxyde des Chlors, welche sich auf indirectem Wege bilden. Hierher gehören:

Unterchlorige Säure	ClO
Chlorige Säure	ClO_3
Unterchlorsäure	ClO_4
Chlorsäure	ClO_5
Ueberchlorsäure	ClO_7

An diese reihen sich die Doppelverbindungen:

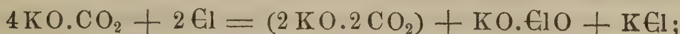
Chlorochlorsäure	$Cl_3O_{13} = ClO_3 + 2\,ClO_5$
Chlorüberchlorsäure	$Cl_3O_{17} = ClO_3 + 2\,ClO_7$

Unterchlorige Säure.

Chlorige Säure von Gay-Lussac. Formel: ClO. Diese niedrigste Oxydationsstufe des Chlors wurde von Balard (1835) frei dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. Schüttelt man Quecksilberoxyd mit etwas Wasser und Chlorgas oder mit Chlorwasser, so

wird letzteres rasch absorbirt, es bildet sich lösliche unterchlorige Säure und unlösliches Quecksilberoxychlorid. Wirkt Chlor auf verdünnte kalte Alkalilösungen, so bildet sich nur unterchlorigsaures Salz neben Chlormetall ($2\,NaO + 2\,Cl = NaO.ClO + NaCl$). Beim Ueberschuss von Chlor tritt freie unterchlorige Säure in Lösung und es ist hierdurch Gelegenheit zur Bildung von Chlorsäuresalz gegeben. Ebenso werden concentrirte und warme Alkalilösungen gleich von Anfang an die Bildung von Chlorsäuresalz befördern. Bei der Einwirkung von Chlor auf die Lösungen kohlensaurer Alkalien wird Kohlensäure frei, welche zunächst mit einem anderen Theil kohlensauren Alkali doppelt-kohlensaures Salz bildet. Man ist nun verschiedener Ansicht darüber, ob die entstandene unterchlorige Säure an Alkali tritt indem sie Kohlensäure austreibt, oder ob sie, wie Williamson[1]) glaubt, frei bleibt.

Nach der ersteren Annahme also:



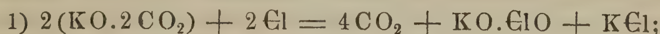
$$4\,KO.CO_2 + 2\,Cl = (2\,KO.2\,CO_2) + KO.ClO + KCl;$$

nach der letzteren:

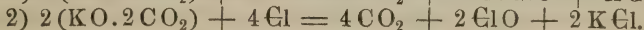


$$4\,KO.CO_2 + 4\,Cl = (2\,KO.2\,CO_2) + 2\,ClO + 2\,KCl.$$

Wirkt Chlor weiter ein, so wird auch das zweifach-kohlensaure Salz unter Kohlensäureentwickelung zerlegt.



$$1)\ 2(KO.2\,CO_2) + 2\,Cl = 4\,CO_2 + KO.ClO + KCl;$$



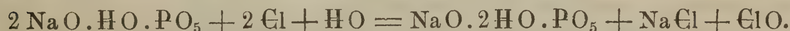
$$2)\ 2(KO.2\,CO_2) + 4\,Cl = 4\,CO_2 + 2\,ClO + 2\,KCl.$$

In dem ersteren Falle wird beim längeren Einleiten von Chlor doch am Ende freie unterchlorige Säure in die Lösung kommen, da das Alkali des unterchlorigsauren Salzes schliesslich zerlegt wird:



$$2\,KO.ClO + 4\,Cl = 4\,ClO + 2\,KCl.$$

Ferner erhält man die unterchlorige Säure durch Einwirkung des Chlors auf verschiedene Salze. Die Lösungen von phosphorsaurem und schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Eisenoxyd, Zinkoxyd etc. mit Chlorgas gesättigt, geben Flüssigkeiten, die beim Destilliren freie unterchlorige Säure liefern[2]). Wird Chlorgas in eine Lösung von schwefelsaurem Natron geleitet, so bildet sich saures schwefelsaures Natron neben Chlornatrium und freier unterchloriger Säure [$2\,(NaO.SO_3) + 2\,Cl = NaCl + ClO + NaO.2\,SO_3$]. Behandelt man eine Lösung von neutralem cphosphorsaurem Natron mit Chlor so lange als dies absorbirt wird, so giebt die Flüssigkeit bei der Destillation unterchlorige Säure. Der Process scheint hier folgender zu sein:



$$2\,NaO.HO.PO_5 + 2\,Cl + HO = NaO.2\,HO.PO_5 + NaCl + ClO.$$

Auch durch Zersetzung von unterchlorigsaurem Kalk mit schwefelsaurem Zinkoxyd oder Chlorzink erhält man Gyps oder Chlorcalcium neben Zinkoxyd und freier unterchloriger Säure. Wie Zinksalze können auch Thonerdesalze, Magnesiasalze und andere Salze mit schwachen Basen angewendet werden[3]).

Um wasserfreie unterchlorige Säure darzustellen, wird gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch ein mit Quecksilber gefülltes Rohr geleitet, welches mit einem engeren Röhrchen verbunden ist, das

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. LIV, S. 148. — [2]) A. a. O. — [3]) Dingler's Journ. Bd. CLVIII, S. 378.

bis auf den Boden der mit dem Gase der unterchlorigen Säure zu füllenden Flasche hinabreicht. Die Beschaffenheit des anzuwendenden Quecksilberoxyds ist von grossem Einfluss auf das richtige Gelingen der Operation. Gewöhnliches rothes Oxyd verhält sich fast indifferent gegen Chlor. Wendet man gefälltes gelbes amorphes Oxyd an, so ist die Einwirkung so heftig, dass durch die bedeutende Wärmeentwickelung, welche sich bis zur Lichterscheinung steigern kann, das gebildete unterchlorigsaure Gas wieder zersetzt wird. Wird indessen das gelbe Oxyd vorher auf 300° bis 400° C. erhitzt, so geht die Einwirkung des Chlors auf dasselbe ruhig vor sich und das erhaltene Gas ist sauerstofffrei.

Das Gas wird am besten in Stöpselgläsern aufgefangen, deren oberer Theil des Stöpsels mit Fett bestrichen ist. Man kann es auch über Quecksilber auffangen, nicht aber darüber aufbewahren, da es durch dasselbe zersetzt wird.

Die unterchlorige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von röthlich gelber Farbe von 2,97 specif. Gewicht bei 0° C., welches einen penetranten Geruch nach Chlor und Jod besitzt und die Augen und die Respirationswerkzeuge stark reizt. In erhöhter Temperatur zersetzt es sich mit Explosion. Bei — 20° C. wird es unter gewöhnlichem Luftdrucke zu einer blutrothen Flüssigkeit condensirt, die aber schon bei — 19° C. wieder in Gasform übergeht. Die condensirte unterchlorige Säure ist schwerer als Wasser und giebt mit demselben nur langsam eine Lösung von orangegelber Farbe. Sie detonirt durch Erschütterung, z. B. durch einen Feilstrich auf dem Rande des Gefässes, und durch Erhitzen. Wasser von 0° C. absorbirt sein 200faches Volumen des Gases oder 100 Grm. Wasser nehmen bei völliger Sättigung 77,364 Grm. unterchlorige Säure auf. Wässerige unterchlorige Säure, welche sich auch nach den verschiedenen oben angegebenen Methoden darstellen und durch Destillation abscheiden lässt, ist, je nach ihrer Stärke, gelb bis orangeroth und besitzt ein bedeutendes Bleichvermögen. Sie riecht wie Bleichsalze, nur weit stärker, und wirkt ätzend auf die Haut. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich allmälig, indem Chlor und Chlorsäure gebildet werden. Im verdünnten Zustande und bei abgehaltenem Licht hält sie sich länger. Erhöhte Temperatur befördert die Zersetzung, doch bleibt sie selbst bei 100° C. nur partiell. Unter dem Einflusse der Volta'schen Säule entweicht nur Sauerstoff am positiven Pole und die noch nicht zersetzte Säure geht in Chlorsäure über. Nach einiger Zeit findet sich ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff.

Die unterchlorige Säure gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln. Arsen, Phosphor und Kalium brennen in gasförmiger und condensirter unterchloriger Säure mit Flamme, so auch feines Antimonpulver; über grobgekörntem Antimon kann sie hingegen unverändert abdestillirt werden. Die meisten anderen Metalle absorbiren das unterchlorigsaure Gas und bilden Oxychloride. Dabei finden öfters Explosionen statt. Mit Kohle detonirt es sogleich zu einem Gemenge von Chlor, Sauerstoff und ein wenig Kohlensäure; mit Wasserstoff gemengt, explodirt es gleichfalls heftig bei Annäherung einer Flamme. In der wässerigen Auflösung der unterchlorigen Säure oxydiren sich Brom und Jod alsbald zu Brom- und Jodsäure, denen mitunter noch Chlorbrom und Chlorjod beigemengt ist. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff

sind ohne Wirkung. Phosphor, Selen, Schwefel, Arsen und Antimon gehen unter Chlorentwickelung in Säuren über. Kalium entzündet sich auf der Säure, es entsteht Chlorkalium und chlorsaures Kali. Eisen bildet, unter Entbindung von Chlor, Eisenoxyd und Eisenchlorid. Kupfer veranlasst die Entwickelung von Chlor und Sauerstoff und verwandelt sich in Chlorid und Oxychlorid. Quecksilber wird zu Oxychlorid ohne Gasentwickelung. Silber bildet Chlorsilber, indem Sauerstoff entweicht; Gold und Platin verändern sich nicht. Die niedrigen Oxydationsstufen der Metalle gehen durch die unterchlorige Säure leicht in höhere über; arsenige Säure wird zu Arsensäure; Manganoxydulsalze geben Mangansuperoxyd, Bleisalze Bleisuperoxyd; Schwefelblei wird zu schwefelsaurem Bleioxyd. Ammoniak, Salzsäure und Oxalsäure bewirken in der Säure lebhaftes Aufbrausen, es entweichen Stickstoff, Chlor, Kohlensäure. Auf organische Körper wirkt die Säure zersetzend, im Allgemeinen oxydirend wie Chlor und Salpetersäure.

Die unterchlorige Säure besitzt keine grosse Affinität zu den Basen. Die reinen unterchlorigsauren Salze sind für sich in isolirtem Zustande kaum bekannt; flüssig werden sie erhalten durch Auflösen der Metalloxyde (Alkalien, Kupferoxyd, Zinkoxyd u. a.) in wässeriger unterchloriger Säure; gemengt mit äquivalenten Mengen Metallchlorid bilden sie die sogenannten Bleichsalze, auch als Chlormetalloxyde (Chlorkali, Chlorkalk) bezeichnet, da sie Chlor + Metalloxyd enthalten (s. unten). Von diesen Verbindungen sind nur einige, besonders die der Alkalien und Erdalkalien bekannt. Sie entstehen und werden erhalten bei Einwirkung von Chlor auf die Alkalien, oder deren kohlensaure oder essigsaure Salze bei Gegenwart von Wasser und bei nicht zu hoher Temperatur; die Einwirkung ist hierbei folgende:



$$2\,MO + 2\,\text{Ɛl} = MO\,.\,\text{Ɛl}O + M\text{Ɛl}.$$

Die Ansichten über die Zusammensetzung des Products waren früher verschieden. Anfangs glaubte man Chlor verbinde sich unmittelbar mit dem Oxyd $RO\,.\,\text{Ɛl}$ (daher Chlorkalk u. s. w.). Berzelius zeigte dann, dass Chlor hier analog wie Schwefel auf Alkalien wirke, dass sich einerseits Chlormetall, und andererseits eine Sauerstoffsäure des Chlors bilde; er nahm an es bilde sich ein Salz der chlorigen Säure $\text{Ɛl}O_3$.

Nachdem Balard die unterchlorige Säure entdeckt, und gezeigt hatte, dass sie bleichende Eigenschaften habe, nahm man allgemein ein Salz dieser Säure in den Bleichsalzen an, dass diese daher nicht $MO\,.\,\text{Ɛl}$, sondern $MO\,.\,\text{Ɛl}O$ gemengt mit $M\text{Ɛl}$ seien.

Millon[1]) stellte die Ansicht auf, dass die Bleichsalze den Hyperoxyden der Metalle entsprechende Oxychloride seien, das Chlorkali z. B. $KO\,\text{Ɛl}_2$, das Chlornatron $NaO\,\text{Ɛl}$ (das Natriumhyperoxyd ist nach ihm NaO_2, nicht Na_2O_3). Detmer[2]) fand diese Angaben nicht bestätigt.

Zur Darstellung von unterchlorigsauren Alkalien lässt man Chlor auf die in Wasser gelösten Alkalien oder deren kohlensaure Salze einwirken; bei Anwendung von Kali- oder Natronhydrat oder von kohlensaurem Natron bildet sich unter Aufnahme von 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Metalloxyd nur unterchlorigsaures Metalloxyd und Chlormetall; bei

---

[1]) Journ. de pharm. 1839 Septb. p. 595; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 119. — [2]) Ebend. Bd. XXXVIII, S. 31.

Anwendung von kohlensaurem Kali wird auf 1 Aeq. Base etwas mehr als 1 Aeq. Chlor aufgenommen; es bildet sich hier neben Chlormetall zuerst saures kohlensaures Salz, unterchlorigsaures Salz neben freier unterchloriger Säure (welche letztere die Lösung gelb färbt); bei längerer Einwirkung von Chlor geht alle Kohlensäure fort; die Flüssigkeit enthält dann aber immer freie unterchlorige Säure. Auch bei Einwirkung von Chlor auf essigsaures Kali bildet sich eine gelbe bleichende Flüssigkeit, welche neben Chlorkalium unterchlorigsaures Salz, saures essigsaures Salz und freie unterchlorige Säure enthält (Liebig).

Die unterchlorigsauren Alkalien werden auch leicht durch Zersetzung von Chlorkalklösung mit kohlensaurem Alkali erhalten.

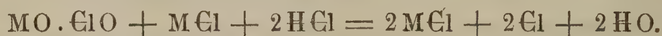
Die Bleichsalze sind löslich in Wasser und werden leicht zersetzt; beim Erhitzen damit setzt sich das unterchlorigsaure Salz in chlorsaures Salz und Chlormetall um; die Lösungen lassen sich daher nicht unzersetzt abdampfen.



$$3\,(MO\,.\,ClO) = 2\,MCl + MO\,.\,ClO_5.$$

Dieselbe Zersetzung findet sogleich statt, wenn Chlor auf die Metalloxyde bei höherer Temperatur einwirkt (s. Chlorkalk und Chlorsäure); das gelöste unterchlorigsaure Bleioxyd (durch Fällen von neutraler Chlorkalklösung mit salpetersaurem Blei erhalten) giebt beim Erhitzen Chlor und Bleihyperoxyd: $PbO\,.\,ClO = PbO_2 + Cl$.

Die Bleichsalze werden leicht durch Säuren zersetzt, schon durch Kohlensäure. Mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure versetzt scheiden sich unterchlorige Säure ab, oder unterchlorige Säure und Salzsäure, welche sich dann sogleich zersetzen in Chlor und Wasser. Diese letzteren Producte treten natürlich auch beim Zersetzen der Bleichsalze mit Salzsäure auf.



$$MO\,.\,ClO + MCl + 2\,HCl = 2\,MCl + 2\,Cl + 2\,HO.$$

Die Bleichsalze wirken, wenn sie nicht überschüssiges Alkali enthalten, oxydirend und bleichend, indem sie Sauerstoff abgeben und in Chlormetalle übergehen; so oxydiren sie Phosphor, Stickoxyd, Schwefelmetalle; sie oxydiren die Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalze, mit Manganoxydul- oder Bleioxydsalzen geben sie Hyperoxyd. Auf Gold oder Platin wirken sie nicht ein.

Die Bleichsalze zerstören die Farbstoffe. Auf Zusatz von Säuren zeigen sich die oxydirenden oder chlorirenden Eigenschaften, natürlich in Folge der Abscheidung von Chlor oder unterchloriger Säure.

Für sich zum Glühen erhitzt geben die unterchlorigsauren Salze unter Entwickelung von Sauerstoff Chlormetalle. Deville benutzt daher den Chlorkalk zur Darstellung von Sauerstoffgas.

Die Lösung von unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium, durch Sättigen von verdünnter Lösung von kohlensaurem Kali mit Chlorgas erhalten, wurde früher als Javell'sche Lauge, *Eau de Javelle*, bezeichnet; die entsprechende Natronlösung als *Eau de Labarraque*. Beide Lösungen werden jetzt leicht durch Fällen einer kaltbereiteten Lösung von Chlorkalk mit kohlensaurem Kali oder Natron dargestellt; diese Lösungen werden als Fleckwasser zum Zerstören von Farbstoffen, von üblen Gerüchen u. s. w. angewendet.

Unterchlorigsaurer Kalk macht den Hauptbestandtheil des Chlorkalks (s. d. Art.) aus.

Unterchlorigsaures Silberoxyd und unterchlorigsaures

Zinkoxyd sollen sich neben Chlormetall beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, in dem Silberoxyd oder Zinkoxyd suspendirt ist, bilden.

Chlorige Säure.

Formel: ClO_3. Diese Säure wurde zuerst von Millon rein dargestellt. Sie bildet sich durch Reduction der Chlorsäure mittelst gewisser oxydirbarer Körper. 15 Thle. arsenige Säure und 20 Thle. chlorsaures Kali werden fein gepulvert und mit Wasser zu einem flüssigen Teige angerührt. Diesen bringt man in einen bis an den Hals gefüllten Kolben, nachdem man noch 60 Thle. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht, verdünnt mit 20 Thln. Wasser, hinzugefügt hat. Der Kolben wird alsdann mit einem Korke verschlossen, den man mittelst geschmolzenen Kautschuks dicht macht, mit einem Gasleitungsrohr versehen und im Wasserbade allmälig bis höchstens 50° C. erwärmt. Das sich entwickelnde Gas leitet man durch ein Chlorcalciumrohr und fängt es dann in trockenen Glascylindern auf, in welche das Gasleitungsrohr bis auf den Grund eingetaucht ist. Unter Wasser oder Quecksilber lässt es sich nicht auffangen, weil es von beiden absorbirt wird. Bei genauer Beobachtung dieser Vorschrift geht der Process fast ganz ohne Gefahr zu Ende, nur muss die Salpetersäure ganz frei von Schwefelsäure und Salzsäure sein, weil diese leicht eine Explosion verursachen. Wenn es nicht darauf ankommt, die chlorige Säure frei von Kohlensäure zu erhalten, so kann man zu dieser Darstellung statt der arsenigen Säure auch Weinsteinsäure anwenden. Millon bringt 1 Thl. Weinsteinsäure und 4 Thle. chlorsaures Kali gepulvert in einen Kolben und übergiesst sie darin mit einem Gemisch von 6 Thln. Salpetersäure und 8 Thln. Wasser. Uebrigens verfährt man wie oben.

De Vrij[1]) erhielt beim Vermischen heisser Lösungen gleicher Aequivalente chlorsauren Kalis und Weinsäure beim Erkalten ein Doppelsalz aus chlorsaurem und weinsaurem Kali; die saure Mutterlauge, welche freie Chlorsäure und Weinsäure enthielt, gab beim Kochen reichlich Chlorigsäuregas mit Kohlensäure gemengt. Am reinsten erhält man die chlorige Säure durch gelindes Erwärmen (40° bis 50°C.) des chlorigsauren Bleioxydes mit Schwefelsäure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt ist.

Nach Schiel[2]) lässt sich die chlorige Säure ganz ohne Gefahr darstellen, wenn man nur reines chlorsaures Kali und reine Salpetersäure dabei verwendet. Ein geringer Gehalt an Schwefelsäure schadet dabei auch nicht. Schiel nimmt 2 Thle. chlorsaures Kali, 3 Thle. Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, 0,6 bis 0,8 Thle. Rohrzucker und 3 bis 4 Thle. Wasser. Der Zucker oder das chlorsaure Kali brauchen nicht gepulvert oder vor dem Einbringen in die Flasche gemischt zu werden.

Nach Millon bilden arsenige Säure und Weinsteinsäure zunächst aus der Salpetersäure salpetrige Säure, welche dann erst die Chlorsäure des chlorsauren Kalis zu chloriger Säure reducirt. Dieselbe Wirkung erfolgt beim Einleiten von Stickstoffoxydgas in ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, weil sich dann salpetrige Säure bildet. Statt des Stickstoffoxyds kann man übrigens auch eine Menge organi-

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. LXI, S. 248. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. CIX, S. 317.

scher Substanzen zur Reduction der Salpetersäure anwenden, namentlich Zucker, Gummi, Fibrin, Holz etc. Alkohol bewirkt eine Entzündung und Explosion; Oxalsäure verursacht die Bildung von Unterchlorsäure, eben so wie Schwefelsäure und Salzsäure trotz der Gegenwart von Salpetersäure aus dem chlorsauren Kali Unterchlorsäure zu entwickeln fortfahren. Mehrere Metalle, wie Zink, Eisen, Blei, Kupfer, in eine Lösung von chlorsaurem Kali gebracht, verursachen auch die Bildung von chloriger Säure, doch ist es eigenthümlich, dass die Oxydation derselben in dieser Flüssigkeit bei weitem nicht so leicht vor sich geht, als in Salpetersäure allein, und meistens eine Erhöhung der Temperatur erfordert.

Quecksilber erhält sich ganz unverändert in einer solchen Auflösung, ja man kann sogar die schon eingeleitete Reaction zwischen Salpetersäure und Quecksilber durch Zusatz von chlorsaurem Kali gänzlich unterbrechen. Silber, Kupfer und Wismuth verhalten sich ebenso, in geringem Grade auch Antimon.

Die chlorige Säure bildet ein grünlich gelbes Gas, welches stark zum Husten reizt. Sein specif. Gewicht ist = 2,64 bis 2,66[1]) (nach der Rechnung 2,745). Es besteht aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff, auf 3 Vol. condensirt. Durch eine Kältemischung lässt es sich nicht zum Liquidum condensiren; bekommt man bei dem Versuche zuweilen ein wenig Flüssigkeit, so rührt diese von Unterchlorsäure her, womit die chlorige Säure häufig verunreinigt ist. In einer Kugel eingeschmolzen dem Sonnenlichte ausgesetzt, zersetzt sich die gasförmige Säure sehr bald, im zerstreuten Licht oft erst nach einigen Tagen. Die Gegenwart von Feuchtigkeit scheint die Zersetzung zu befördern (Schiel). Bei 57° C. zersetzt sich das Gas unter mässiger Explosion in seine Bestandtheile, wobei zugleich etwas Ueberchlorsäure gebildet wird. Bei 8° bis 10° C. nimmt Wasser über das Zehnfache seines Volumens chlorige Säure auf, die Lösung ist tief gelbroth, fast wie eine etwas verdünnte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali. Die Lösung lässt sich ziemlich lange ohne Zersetzung aufbewahren (Schiel). Die Lösung schmeckt brennend und färbt die Haut gelb. Indiglösung und Lackmus werden davon, wie von dem Gase selbst, entfärbt. Die erstere wird selbst dann noch entfärbt, wenn sie arsenige Säure enthält, da letztere die chlorige Säure nicht zersetzt. Durch diese Reaction unterscheidet sich die chlorige Säure von der Unterchlorsäure, so wie von der unterchlorigen Säure und Millon's Chlorochlorsäure.

Mehrere leicht oxydirbare Körper, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen detoniren, wenn man sie mit dem Gase der chlorigen Säure in Berührung bringt. Jod verwandelt sich damit in ein Gemenge von Chlorjod und Jodsäure; Brom scheint nicht angegriffen zu werden. Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Zink und Eisen erleiden selbst in fein vertheiltem Zustande keine Einwirkung, aber Quecksilber absorbirt das Gas. Die wässerige Lösung des Gases wird von Gold, Platin und Antimon nicht zersetzt, mit Quecksilber giebt sie Oxychlorür, mit Kupfer, Zink und Blei Gemenge von Chlorüren und chlorsauren Salzen; Eisenoxydulsalze werden darin zu Oxydsalzen, Zinnchlorür geht in Zinnchlorid über, Mangansalze werden hyperoxydirt, eben so basisch-essig-

[1]) Schiel, Annal. d. Pharm. Bd. CXVI, S. 116.

saures Bleioxyd; Kupfersalze werden grün ohne weitere sichtbare Reaction; Gold und Platinsalze bleiben unverändert.

Chlorigsaure Salze. Die chlorige Säure hat nur schwache Affinität zu den Basen, so dass erst immer einige Zeit verstreicht, bis die Vereinigung erfolgt ist. Bei dieser Verbindung entsteht kein chlorsaures Salz. Die chlorige Säure wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure ausgetrieben, diese zeigen daher immer mehr oder weniger den Geruch und Geschmack der chlorigen Säure. Sie sind farblos oder gelblich, die meisten krystallisiren, ohne dabei Wasser aufzunehmen. In Wasser und Weingeist lösen sie sich leicht. Organische Farbstoffe werden davon gebleicht. In Mangansalzen erzeugen sie einen Niederschlag von Superoxyd. Bei längerer Berührung mit Wasser oder wenn man sie im trockenen Zustande erhitzt, zersetzen sie sich in Chlormetall und chlorsaures Salz: $3(MO . ЄlO_3)$ geben MЄl und $2(MO . ЄlO_5)$. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie reine chlorige Säure und unterscheiden sich dadurch von einem Gemisch aus chlorsaurem Salz und Chlormetall, wovon eine mit 10 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure nicht gelb gefärbt wird. Von den Salzen der unterchlorigen Säure sind sie dadurch verschieden, dass sie ihr Bleichvermögen nicht wie diese verlieren, wenn man sie mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure vermischt.

Chlorigsaurer Baryt, $BaO . ЄlO_3$, entsteht durch Sättigen von chloriger Säure mit Aetzbaryt. Bei raschem Abdampfen der Lösung und Beendigung der Verdunstung im Vacuum erhält man es krystallisirt und fast frei von chlorsaurem Baryt. Es ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich bei 235° C.

Chlorigsaures Bleioxyd, $PbO . ЄlO_3$, erhält man am besten, indem man die mittelst Weinsteinsäure dargestellte kohlensäurehaltige Säure durch Aetzbaryt oder Kalkmilch fast neutralisirt, die schwach saure Lösung abfiltrirt und dieselbe, ohne sie vorher zu concentriren, mit salpetersaurem Blei fällt. Man bekommt einen schwefelgelben schuppigen Niederschlag, der sich gut auswaschen und trocknen lässt. Erwärmt man die Lösung des chlorigsauren Kalkes, bevor man sie mit dem salpetersauren Blei versetzt, so erhält man das chlorigsaure Blei in grösseren Krystallschuppen. Das chlorigsaure Blei zersetzt sich schon bei 100° C. (Schiel), 126° C. (Millon) mit mässiger Explosion. Mit Schwefel gemengt, entzündet es diesen beim Reiben, ja einigermaassen bedeutende Mengen trockener Gemische von chlorigsaurem Bleioxyd mit Schwefel oder einem Schwefelmetalle aus der Reihe der elektronegativen Metalle, wie Goldschwefel etc., sich selbst überlassen, entzünden sich nach einiger Zeit unter Explosion von selbst (Schiel). Mit Schwefelwasserstoff giebt das chlorigsaure Bleioxyd zuerst Schwefelblei, welches alsbald in schwefelsaures Blei übergeht. Das chlorigsaure Bleioxyd eignet sich zur Darstellung der reinen chlorigen Säure mittelst Schwefelsäure, wie oben angegeben.

Chlorigsaures Kali: $KaO . ЄlO_3$. Beim Vermischen von Kalilauge mit überschüssiger chloriger Säure erhält man eine intensiv rothe Flüssigkeit, die beim Concentriren chlorige Säure entwickelt und neutrales chlorigsaures Kali hinterlässt, welches leicht zerfliesst. Setzt man umgekehrt allmälig chlorige Säure zu einem Ueberschusse von Kalihydrat, so erfordert die Bildung des neutralen Salzes längere Zeit, und selbst nachdem die Flüssigkeit schon entfärbt ist, kann man noch

durch Ueberoxydation des salpetersauren Bleioxyds die Gegenwart freier chloriger Säure nachweisen. Das Abdampfen der Salzlauge muss rasch geschehen, weil sonst eine vollständige Zersetzung in Chlorkalium und chlorsaures Kali eintritt. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn es bis zu 160° C. erhitzt wird.

Chlorigsaures Natron, $NaO . ЄlO_3$, ist zerfliesslich, verhält sich sonst wie das Kalisalz, nur wird es erst bei 250° C. zersetzt.

Chlorigsaures Silberoxyd, $AgO . ЄlO_3$, erhält man am besten durch Vermischen einer Auflösung von chlorigsaurem Alkali, welches einen kleinen Ueberschuss an Basis enthält, mit salpetersaurem Silberoxyd. Es entsteht ein Niederschlag von chlorigsaurem Silberoxyd gemengt mit Silberoxyd, den man mit Wasser auskocht. Beim Erkalten der Lösung schiesst das Salz in gelben Krystallschuppen an. Bei 105° C. zersetzt es sich mit Explosion. Ein Gemenge desselben mit Schwefel entzündet sich, wenn es mit einem Glasstabe gerieben wird. Ein Ueberschuss an chloriger Säure ist bei Darstellung des Salzes deshalb zu vermeiden, weil derselbe das Silbersalz leicht in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zersetzt.

Chlorigsaurer Strontian, $SrO . ЄlO_3$, ist zerfliesslich und zersetzt sich bei 208° C.

Unterchlorsäure.

Früher auch Chloroxyd (Davy) oder chlorige Säure genannt; Dreifach-oxygenirte Chlorine von Stadion; Einfach-chlorsaure-chlorige Säure. Formel: $ЄlO_4$ oder $ЄlO_3 + ЄlO_5$.

Das gelbe Gas, welches auftritt, wenn man chlorsaures Kali mit Schwefelsäure destillirt, war schon von Chenevix bemerkt, von diesem aber für Chlorsäure gehalten worden. 1815 untersuchten Graf Stadion und Davy es gleichzeitig. Der Erstere gab ihm die Formel $ЄlO_3$, Davy $ЄlO_4$, welche letztere später von Gay-Lussac, Soubeiran und Millon bestätigt wurde.

Zur Darstellung der Säure schmolz Stadion 1 Thl. chlorsaures Kali in einer kleinen Glasretorte, übergoss die erkaltete zusammenhängende Masse mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzte innerhalb 3 Stunden von 12° bis 100° C. Davy mengte 2 Grm. gepulvertes chlorsaures Kali mit wenig Vitriolöl, so dass eine feste orangefarbene Masse entstand und erwärmte diese allmälig in einer Retorte, welche in mit Weingeist versetztes Wasser gesetzt wurde, so dass die Temperatur nicht bis zu 100° C. steige. Das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Bei dieser Operation muss man mit der grössten Vorsicht verfahren, da die Säure sehr leicht unter heftiger Explosion zersetzt wird.

Man kann die Säure, nach Millon, fast ohne alle Gefahr einer Explosion darstellen, wenn man 15 bis 20 Grm. fein zerriebenes chlorsaures Kali in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren in 100 Grm. concentrirte Schwefelsäure einträgt, welche durch eine Kältemischung stark abgekühlt ist. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln kann das chlorsaure Kali selbst etwas Chlorkalium enthalten, welches sonst leicht Explosionen veranlasst. Das dickflüssige unangenehm riechende Gemenge bringt man alsdann in einen Glaskolben, der nur zum dritten Theil damit gefüllt werden darf,

indem man dabei sorgfältig eine Verunreinigung des Halses vermeidet, wodurch nachher eine Explosion entstehen könnte. Der Kolben wird vermittelst eines durch geschmolzenes Cautschuk dicht gemachten Korkes mit einem Gasleitungsrohr versehen und darauf im Wasserbade zuerst vorsichtig auf 20°, später auf 30° bis 40° C. erwärmt. Das sich entwickelnde Gas besteht aus einem Gemenge von Unterchlorsäure, Chlor und Sauerstoffgas. Die Menge der beiden letzteren ist um so grösser je bedeutender der Ueberschuss an Schwefelsäure und je rascher die Erwärmung.

Jacquelain[1]) bringt zur Darstellung der Säure in einen Kolben mit langem und geradem Halse 80 Grm. reines chlorsaures Kali, giesst darauf ein Gemisch aus gleichen Volumen reiner Schwefelsäure und Wasser und erwärmt im Wasserbade bei 70° C. Zum Trocknen leitet man das Gas durch Chlorcalciumröhren. Diese Methode soll gefahrlos sein.

Nach Calvert und Danies[2]) lässt sich das Unterchlorsäuregas gefahrlos, aber mit Kohlensäure gemischt, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. reinen chlorsauren Kalis und 9 Aeq. krystallisirter Oxalsäure auf etwa 70° C. darstellen, wo sich das gelbe Gas, von Kohlensäure begleitet, stetig entwickelt. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung der Verbindung in Chlor und Sauerstoff ein.

Um die nach einer der gegebenen Methoden mit anderen Gasen gemengte Säure rein zu erhalten, leitet man das Gas in kleine am einen Ende verschlossene, mittelst Eis und Kochsalz stark abgekühlte Röhren. Hierdurch wird die Unterchlorsäure condensirt, die fremden Gase entweichen. Um der möglichen Gefahr einer Explosion vorzubeugen, ist es zweckmässig, in einem Rohr nicht zu viel von der Säure aufzufangen.

Die flüssige Unterchlorsäure hat, nach Millon, eine dem Chlorschwefel ähnliche rothe Farbe. Ihr specif. Gewicht ist etwa 1,5 (Niemann). Bei 20° C. fängt sie an zu sieden und bildet ein tief gründgelbes Gas, welches sich bei 60° bis 63° C. mit heftiger Explosion in Sauerstoff und Chlor zersetzt. Organische Substanzen veranlassen die Zersetzung schon bei niederiger Temperatur, dagegen scheint sie durch blosse Erschütterung nicht bewirkt zu werden. Im Dunkeln bleibt das Gas unverändert, im Sonnenlicht trennt es sich allmälig in seine Bestandtheile $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor- und 1 Vol. Sauerstoffgas. Auf oxydirbare Körper wirkt es höchst energisch; Schwefel, Phosphor entzünden sich unter Detonation.

Mischt man einige Gran zerriebenes chlorsaures Kali mit gepulvertem Zucker auf einem Papier mittelst der Finger, und lässt dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf das Gemisch fallen, so erfolgt augenblickliche Entzündung, indem das freiwerdende Unterchlorsäuregas den Zucker entzündet. Bei den früher üblichen Zündhölzchen mit chlorsaurem Kali, Schwefel und Zucker wirkte die Schwefelsäure auf dieselbe Weise. Von Quecksilber wird das Gas langsam absorbirt.

Wasser löst von der gasförmigen Säure bei 40° C. sein 20faches Volumen. Die flüssige Säure vereinigt sich mit eiskaltem Wasser zu einem gelben festen Körper, der bei geringer Temperaturerhöhung die Unterchlorsäure wieder entweichen lässt. Concentrirte stark abgekühlte Schwefelsäure absorbirt die Unterchlorsäure stark, bei 10° C. findet

---

[1]) Annal. de chim. T. XXX, p. 339. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. CX, S. 344.

eine partielle Zersetzung der Säure statt in chlorige Säure und in ein Gemenge aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff und in Ueberchlorsäure, welche in der Schwefelsäure zurückbleibt. (Daher hielt Stadion die Unterchlorsäure für ClO_3.)

Die Unterchlorsäure kann sich mit Basen ohne Zersetzung nicht verbinden. Mit Alkalien zusammengebracht, die übrigens in fester Form oder in concentrirter Lösung leicht eine Explosion bewirken, geht sie langsam in ein Gemenge von chlorsaurem und chlorigsaurem Salze über. Die Schwerlöslichkeit des chlorigsauren Bleioxyds bietet ein Mittel die beiden Säuren zu trennen und quantitativ zu bestimmen.

Chlorsäure.

Hyperoxydirte, Hyperoxygenirte Salzsäure, *Acidum chloricum, Acide chlorique.* Formel: ClO_5. Die Verbindungen dieser nur in wässeriger Lösung bekannten Säure wurden zuerst von Berthollet dargestellt der sie *Muriates oxygénés* nannte, Gay-Lussac zeigte, dass sie eine eigenthümliche ausscheidbare Säure enthalten.

Die Chlorsäure bildet sich beim Zusammentreffen von Chlor mit Wasser und einem Alkali. Bei niederer Temperatur bildet sich zuerst ein Gemisch von unterchlorigsaurem Salz und Chlormetall, beim Erwärmen bildet sich Chlormetall und chlorsaures Salz. Das Chlor wirkt auf alle löslichen alkalischen Basen in gleicher Weise. Der Vorgang ist hier: $6\,KO + 6\,Cl = 5\,KCl + KO.ClO_5$.

Die Zersetzungsproducte der sauerstoffärmeren Säuren des Chlors enthalten häufig Chlorsäure.

Die wasserfreie Säure und das reine Hydrat sind noch nicht dargestellt; im wasserhaltigen Zustande erhält man sie, wenn chlorsaurer Baryt in Wasser gelöst und mit so viel Schwefelsäure versetzt wird, dass kein Niederschlag mehr entsteht, dass aber auch ein Tropfen zugesetztes Barytwasser keine Fällung verursacht (Gay-Lussac). Auch aus zerriebenem chlorsauren Kali wird sie durch überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem fast ganz unlöslichen Kieselfluorkalium abgegossen, mit fein zertheilter Kieselerde versetzt und bei einer Temperatur, die 30° C. nicht übersteigt, oder im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat verdunstet, die Chlorsäure alsdann von der überschüssigen Kieselerde abgegossen (Berzelius). Böttger[1]) löst 7 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron und $7^1/_2$ Thle. Weinsteinsäure in 24 Thln. kochendem Wasser und versetzt mit einer kochenden Lösung von 6 Thln. chlorsaurem Kali in 16 Thln. Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das zweifach-weinsaure Kali ab, das gebildete chlorsaure Natron bleibt in Lösung. Man versetzt das Filtrat bei einer 56° C. nicht übersteigenden Temperatur mit einer Lösung von 6 Thln. Oxalsäure auf 18 Thle. Wasser, rührt schnell um und bringt das Ganze in eine Kältemischung und filtrirt. Um die Chlorsäure rein aus dem Filtrat zu erhalten, mischt man es mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt, dampft die Flüssigkeit zum Krystallisiren ein, löst die Krystalle in wenig Wasser und fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus.

Die wässerige Chlorsäure ist eine farblose scharf sauer schmeckende

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 138.

Flüssigkeit, welche im concentrirtesten Zustande ölartig ist und einen der Salpetersäure ähnlichen Geruch verbreitet. Bei 40° C. kann sie etwas concentrirt werden, in höherer Temperatur wird sie zersetzt, es entweicht zuerst Wasser, dann Chlorgas und Sauerstoffgas und zuletzt destillirt Ueberchlorsäure über. Durch Elektrolyse wird sie zuerst zu unterchloriger Säure, dann zu Chlor reducirt (Buff[1]). Lackmuspapier wird zuerst durch die Säure geröthet, nach kurzer Zeit aber gebleicht; ist sie sehr concentrirt, so entzündet sie es leicht. Zink und Eisen werden unter Wasserstoffentwickelung dadurch gelöst. Salzsäure zersetzt sich damit in Wasser und Chlor, auch durch schweflige Säure und phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und andere verbrennliche Körper, welche sich auf ihre Kosten oxydiren, wird sie zersetzt. Trockenes Löschpapier in sehr concentrirte Chlorsäure getaucht, entzündet sich beim Herausziehen; kommt Alkohol mit der Säure in Berührung, so kocht er lebhaft unter Bildung von Essigsäure.

Chlorsaure Salze: Formel $RO.ClO_5$. Mit den Basen verbindet sich die Chlorsäure zu Salzen, welche alle in Wasser löslich sind, in der Hitze unter Entwickelung von Sauerstoff zerlegt werden, mit brennbaren Körpern beim Erhitzen, oft durch Zusammenreiben oder durch den Schlag, oder in Berührung mit Vitriolöl leicht und meistens sehr heftig verpuffen. Sie verändern nicht die organischen Farben, werden in der Kälte schon durch Schwefelsäure zerlegt, es entwickelt sich ein gelbes eigenthümlich riechendes Gas von stark bleichenden Eigenschaften. Aehnlich wirken Salzsäure und Salpetersäure (s. Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure). Mit Cyankalium gemengt und auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen sie unter Feuererscheinung. Diese Versuche dürfen nur mit sehr kleinen Mengen Salz angestellt werden.

Erhitzt man ein chlorsaures Salz mit Schwefelsäure und Indiglösung, so entfärbt sich letztere, wie mit salpetersauren Salzen; färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit etwas Indigolösung hellblau und setzt dann vorsichtig tropfenweise verdünnte wässerige Säure zu, so erfolgt schon in der Kälte Entfärbung des Indigo[2]). Die chlorsauren Salze unterscheiden sich von den salpetersauren Salzen dadurch, dass sie beim Glühen unter Sauerstoffentwickelung Chlormetall geben, und dass sie mit Schwefelsäure das leicht verpuffende grüngelbe Unterchlorsäuregas bilden und beim Erwärmen mit Salzsäure eine gelb gefärbte Flüssigkeit unter Chlorentwickelung erzeugen.

Durch salpetersaures Silberoxyd werden die chlorsauren Salze nicht gefällt.

Chlorsaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Mischen wässeriger Chlorsäure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak, oder beim Fällen von chlorsaurem Baryt, Strontian oder Kalk mit kohlensaurem Ammoniak. Am besten erhält man es durch Fällen einer Lösung von chlorsaurem Kali mit Kieselfluorammonium. Das Salz schiesst in feinen stechend schmeckenden, in Weingeist und Wasser leicht löslichen Nadeln an. Es sublimirt bei etwas über 100° C., bei höherer Temperatur wird es zersetzt in Chlorgas, Stickoxydul und Wasser. Auf glühende Körper geworfen, verpufft es mit rother Flamme, bisweilen verpuffen die Krystalle selbst beim Aufbewahren.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 257.
[2]) Frambert, Journ. de pharm. [3.] T. XXXII, p. 396.

Chlorsaurer Baryt, $BaO.ClO_5 + HO$, wird erhalten durch Sättigen von wässeriger Chlorsäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt (s. oben Böttger's Methode) und Abdampfen. Krystallisirt in vierseitigen Säulen; dabei soll, nach Hutstein[1]), Lichtentwickelung stattfinden. Löst sich bei 0° C. in 4,38 Thln. Wasser, bei 40° C. in 1,92 Thln., bei 100° C. in 9,79 Thln.[2]). Schmeckt herbe und stechend. Verpufft stark mit brennbaren Stoffen, mit Schwefel beim Erhitzen mit grünem Lichte[3]).

Wird Chlor in der Hitze in Barytwasser geleitet, so bildet sich zwar chlorsaurer Baryt, der aber von dem Chlorbarium schwierig zu trennen ist.

Chlorsaures Bleioxyd, $PbO.ClO_5$, erhält man durch Sättigung der Säure mit Bleioxyd als ein in glänzenden Blättern krystallisirendes Salz. Beim Erkalten einer heissen Lösung erhält man rhomboidale Säulen, die an der Luft matt und undurchsichtig werden, $PbO.ClO_5 + HO$. Sie zerfliessen an der Luft und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen geben sie gelbes Bleioxyd-Chlorblei[4]).

Chlorsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3.ClO_5$. Beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, worin Eisenoxydhydrat suspendirt ist, entsteht eine gelbrothe chlorsäurehaltige Flüssigkeit. Das Oxydulsalz ist nicht bekannt.

Chlorsaures Kali, $KO.ClO_5$. Das Salz wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Kali erhalten. Da hierbei auf 1 Aeq. Salz stets 5 Aeq. des ziemlich werthlosen Chlorkaliums erhalten werden, so hat man diese Methode zur fabrikmässigen Bereitung des Salzes verlassen und bedient sich nun meist der folgenden.

In einem mit Blei ausgekleideten Kasten werden 3 Thle. Kalk mit Wasser zu einem dünnen Brei gelöscht, mit 1 Thl. Chlorkalium (gelöst) gemischt und dann Chlorgas eingeleitet. Der verschlossene Kasten hat im Deckel drei Oeffnungen, durch die eine geht ein Dampfrohr bis auf den Boden, um die Flüssigkeit vor dem Einleiten des Chlors auf etwa 50° C. zu erwärmen, ein Bleirohr in der zweiten Oeffnung leitet das nicht condensirte Gas in einen zweiten ähnlichen Kasten, die dritte Oeffnung dient zum Füllen und Entleeren des Kastens und wird während der Operation fest verschlossen. Beim Einleiten des Chlors erwärmt sich die Mischung bis beinahe zum Sieden, wobei das Gas sofort absorbirt wird. Das gegen Ende der Operation theilweise entweichende Chlor wird im zweiten Kasten verdichtet. Hieran und an dem schwach Rothwerden (Bildung von übermangansaurem Salz) der Flüssigkeit, erkennt man die Beendigung des Processes. Die mit Chlor gesättigte Lauge wird mittelst eines Hebers abgezogen und der Inhalt des zweiten Kastens in den ersten gebracht. Die Lösung wird in Bleipfannen bis zum Krystallisationspunkt verdampft, heiss filtrirt, und liefert beim Erkalten fast reines Salz. Dies trennt man von der Mutterlauge, wäscht es auf einem thönernen Trichter mit Wasser ab und trocknet es. Die aus der Mutterlauge erhaltene zweite Portion des Salzes ist nicht mehr hinreichend rein, um in den Handel gebracht

---

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXXVII, S. 137. — [2]) Kremers, Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 1; Bd. XCIX, S. 25 u. 58. — [3]) Duflos, N. Br. Arch. Bd. XXIII, S. 306. — [4]) Wächter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 233.

zu werden. Den Vorgang bei dieser Bereitung ersieht man aus folgendem Schema: $K\,Cl + 6\,CaO + 6\,Cl = KO\,.\,ClO_5 + 6\,Ca\,Cl$.

Im Kleinen kann man das Salz auch so bereiten, dass man $12\frac{1}{2}$ Thle. gebrannten Kalk mit siedendem Wasser zum dünnen Brei löscht, dann 7 Thle. kohlensaures Kali in Wasser gelöst zusetzt und das Ganze bis zum acht- bis zehnfachen Gewichte des angewandten kohlensauren Kalis verdünnt. Die Masse wird in einen kurzhalsigen Kolben gebracht, schwach erwärmt und nun Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Besser noch behandelt man das Gemenge in Woulff'schen Flaschen mit Chlor. Ist der Inhalt des ersten Kolbens fast ganz klar geworden, so nimmt man denselben weg und verbindet den zweiten mit gleichem Gemenge beschickten unmittelbar mit der Entwickelungsflache, sättigt wieder mit Chlor etc. Die fertigen Gemenge erhitzt man im Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Kochen, filtrirt siedendheiss und stellt zum Krystallisiren in die Kälte. Das rohe Salz lässt man auf Trichtern abtröpfeln und krystallisirt es aus destillirtem Wasser um. Die Chlorentwickelungsröhre muss wegen des leichten Verstopfens möglichst weit gewählt werden.

Das Salz kann auch vortheilhaft erhalten werden, wenn man Chlorkalk mit Wasser befeuchtet oder auch eine concentrirte Lösung desselben zur Trockne verdampft und so lange unter Umrühren erhitzt, bis die in Wasser gelöste Masse Pflanzenfarben nicht mehr bleicht. Der heissen Lösung setzt man etwa den zehnten Theil des angewandten Kalksalzes von Chlorkalium zu. Nach dem Erkalten schiesst in 24 Stunden chlorsaures Kali an (Liebig[1]). Oder man leitet zu einem innigen Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlensaurem Kali und trockenem Kalkhydrat Chlorgas bis zur Sättigung, erhitzt schwach, um Spuren von unterchlorigsaurem Salz zu zersetzen, und krystallisirt das chlorsaure Kali nach dem gewöhnlichen Verfahren[2]).

Das auf eine oder die andere Weise erhaltene rohe Salz kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden oder man reibt es mit Wasser zu einem zarten Brei und wäscht es mit destillirtem Wasser ab, bis die abfliessenden Tropfen keine Reaction mit Silbersalzen mehr zeigen.

Auf diese Weise wird das chlorsaure Kali auch von einem Gehalte an schwefelsaurem Kali befreit, das häufiger vorkommt als man glaubt. Da das chlorsaure Kali, nach Böttgers[3]) Angaben, ein vortreffliches Reagens auf Mangan, besonders bei dessen Nachweis in organischen Körpern abgiebt, so muss es zur Prüfung auch rein von diesem Metall sein. Um es darauf zu prüfen, braucht man nur eine kleine Quantität davon, etwa 1 Drachme, in einem Reagensglase in Fluss zu bringen und dann einige Partikelchen reiner Kohle (aus völlig farblosem Candiszucker bereitet) hinzu zu werfen; enthält es Mangan, so zeigt es sich dann schwach rosenroth gefärbt.

Das reine chlorsaure Kali krystallisirt in weissen perlmutterartigen dem monoklinometrischen System angehörigen Blättchen. Beim langsamen Abkühlen kann es in grösseren Krystallen erhalten werden. Specif. Gewicht 2,350 (Kremers). Es ist luftbeständig, schmeckt kühlend salzig, dem Salpeter ähnlich. 100 Thle. Wasser von 0° C. lösen 3,83 Thle. chlorsaures Kali, bei 100° C. 60,24 Thle. Von Weingeist

---

[1]) Magaz. d. Pharm. Bd. XXXV, S. 225. — [2]) Graham, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 306. — [3]) Buchn. N. Repert. Bd. IV, S. 247.

wird es nur wenig gelöst. Beim Erhitzen über 400° C. schmilzt es, beim schwachen Glühen entwickelt es Sauerstoff und der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, bei stärkerer Hitze zersetzt sich auch dieses und es bleibt reines Chlorkalium. Ein Zusatz von Braunstein befördert die vollständige Zerlegung. Man mengt daher bei Darstellung von Sauerstoff dem chlorsauren Kali etwa die Hälfte seines Gewichtes Braunstein zu. Sobald die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, entwickelt sich in wenigen Minuten aller Sauerstoff, ohne dass das Salz sich aufbläht; der Rückstand lässt sich weit leichter aus der Retorte entfernen als wenn das Salz allein geschmolzen wurde, und da die Hitze nicht ganz so stark zu sein und nicht so lange anzudauern braucht, so kann man dieselbe Retorte sehr oft benutzen, was sonst selten gelingt, da sie häufig schmilzt oder doch beim Erkalten springt. Eine Explosion hat man nicht zu fürchten, häufig zeigen sich aber kleine Funken in dem Gemenge in dem Augenblicke, wo die stärkste Gasentwickelung stattfindet. Es ist dies ganz gefahrlos und scheint nur von zufällig dem Braunstein beigemengten organischen Staube herzurühren. Auch Kupferoxyd befördert die Zersetzung. $^1/_{1000}$ Eisenoxyd, namentlich das durch Fällung feinzertheilte, dem chlorsauren Kali beigemischt, bewirkt bereits beim Schmelzen des letzteren merkliche Gasentwickelung, bei Zusatz von $^1/_{200}$ Eisenoxyd erfolgt hier stürmische Gasentwickelung und Erglühen der ganzen Masse. Auch Graphit kann zum schmelzenden Salze ohne Explosion gemischt werden und begünstigt erheblich die Gasentwickelung[1]).

Das chlorsaure Kali gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und bildet mit den meisten verbrennlichen Stoffen explodirbare Gemenge, welche häufig schon durch blossen Stoss oder durch Berührung mit Vitriolöl verpuffen. Wird ein Gemenge des Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle mit Schwefelsäure versetzt, so bricht die Flamme aus ohne Explosion. Hierauf beruhen die früher allgemein angewendeten Feuerzeuge. Mit Phosphor gemengt explodirt chlorsaures Kali beim geringsten Schlage mit grösster Heftigkeit; mit Schwefel gerieben, entstehen auch sehr leicht Explosionen.

Eine Mischung von Kohle, Schwefel und chlorsaurem Kali wurde früher namentlich als Masse in die Zündhütchen der Percussionsgewehre benutzt. Wegen der grossen Lebhaftigkeit der Explosion dieses Gemenges hat man den Versuch gemacht, mit chlorsaurem Kali ein kräftigeres Kanonenpulver darzustellen, die Explosion ist aber so rasch, dass das Geschütz leicht springt, ehe das Geschoss aus dem Laufe ist.

Böttger hat das Verhalten einer grossen Anzahl von Körpern gegen schmelzendes chlorsaures Kali untersucht. Holzkohle in kleinen Stückchen darauf geworfen, verbrennt mit intensivem Lichte. Weinstein und Weinsäure verbrennen unter Ausstrahlen von violettem Lichte. Oxalsäure entzündet sich nicht. Eisenoxyd bleibt unverändert und bewirkt nur eine stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas (s. oben); Eisenoxydul entzündet sich und verbrennt zu Oxyd. Erbsengrosse Stückchen von gewöhnlichem Stangenschwefel verbrennen mit höchst intensivem weissen Lichte zu schwefelsaurem Kali; Phosphoroxyd zu phosphorsaurem Kali. Phosphor darf nur in nadelkopfgrossen Stückchen, dabei in vollkommen trockenem Zustande

---

[1]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 96.

und immer nur mit Vorsicht verbrannt werden; die Verbrennung geht unter Ausstrahlung eines höchst intensiven weissen Lichts von Statten. Staubförmiges Antimon verbrennt unter Funkensprühen. Schwarzes Schwefelantimon in Pulverform verbrennt ruhig mit gelblichweissem Licht. *Limatura ferri* brennt, falls das chlorsaure Kali bereits soweit erhitzt worden, dass die Entwickelung des Sauerstoffgases etwas stürmisch zu werden beginnt, mit schönem Lichte ab, es bilden sich glühende Kügelchen von Oxyduloxyd, welche meist den Boden des Reagensglases durchbohren, weshalb Vorsicht anzurathen. Metallisches Arsen verbrennt mit intensivem weissen Licht zu arsensaurem Kali. Wismuthstaub entzündet sich nicht, verwandelt sich aber nach und nach in Wismuthoxyd. Stanniolstückchen verbrennen schwierig unter kaum sichtbarem Funkensprühen, ebenso verhalten sich Zink- und Silberstaub. Geraspeltes Blei verhält sich indifferent; kohlensaures Bleioxyd wird zu Bleisuperoxyd. Feinster Kupferstaub (Kupferbronze) verbrennt lebhaft zu Oxyd; desgleichen sehr lebhaft unechte Goldbronze (Legirung von Kupfer und Zink). Platinschwarz und feines Schwammplatin verbrennen unter ganz schwachem Funkensprühen.

Zucker, Indigo, Kautschuk etc. verbrennen mit verschieden intensivem und gefärbtem Lichte[1]).

Mit Oxalsäure auf 70° C. erhitzt, erhält man aus dem chlorsauren Kali neben Kohlensäure Unterchlorsäure (s. d. Art.)

Das chlorsaure Kali wird durch verdünnte Säuren zersetzt unter Freiwerden von Chlorsäure; Salzsäure entwickelt daraus Chlorgas allein oder zugleich chlorige Säure (s. S. 1091); concentrirte Schwefelsäure giebt Unterchlorsäure und Sauerstoff (s. S. 1146).

Die Lösung des Salzes mit Phosphor gekocht, enthält phosphorigsaures und phosphorsaures Kali und Chlorkalium, nach dem Kochen mit Arsen arsensaures Kali und Chlorkalium[2]). Phosphorsuperchlorid, welches in der Kalte nur wenig darauf einwirkt, giebt in der Wärme unter Bildung von Oxychlorid ein dunkelgelbes Gas, welches ohne zu explodiren erhitzt werden kann und, in verdünnte Kalilösung geleitet, Chlorkalium, chlorsaures und unterchlorigsaures Kali bildet[3]).

Das chlorsaure Kali findet in den chemischen Laboratorien namentlich zu Zündmassen und in der Feuerwerkerei Anwendung; in der Kattundruckerei wird es den Farben beim Aufdrucken zugesetzt, worauf diese durch Erhitzen mit Dampf fixirt werden; manche Farben werden dadurch lebhafter und brillanter, einige werden auch davon zerstört. In der Chirurgie soll es mit Nutzen gegen brandige Wunden angewendet sein.

Chlorsaurer Kalk, $CaO . ClO_5$. Er entsteht beim Erwärmen des Chlorkalks. Er wird erhalten entweder durch Sättigen von wässeriger Chlorsaure mit Kalk oder durch Fällen einer Lösung von chlorsaurem Kali durch Kieselfluorcalcium. Sehr zerfliessliches Salz, auch in Alkohol leicht löslich und sehr schwer krystallisirbar.

Chlorsaures Kupferoxyd, $CuO . ClO_5 + 6 HO$. Kupferoxyd wird leicht von wässeriger Chlorsäure mit grünblauer Farbe gelöst.

---

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. VI, S. 247. — [2]) Slater, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 247. — [3]) Schiff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 116.

Nach Wächter[1]) krystallisirt es in grünen zerfliesslichen in Weingeist löslichen Octaëdern. Zersetzt sich bei 100° C., es bleibt unter schwacher Gasentwickelung eine grüne Masse, vielleicht basisches Salz.

Chlorsaure Magnesia, $MgO . ClO_5$, wird wie chlorsaurer Kalk erhalten und ist ihm in seinem Verhalten sehr ähnlich.

Chlorsaures Natron, $NaO . ClO_5$, bildet sich zwar, wenn in Natronlösung Chlor geleitet wird, ist jedoch schwer von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium durch Krystallisation zu trennen, da der Unterschied der Löslichkeit beider in Wasser oder Alkohol nicht bedeutend ist. Man sättigt daher entweder wässerige Chlorsäure mit Natron, oder man kocht 9 Thle. chlorsaures Kali mit 7 Thln. Kieselfluornatrium und Wasser und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ab. Oder man löst 9 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron und $9\frac{1}{2}$ Thle. Weinsäure in 48 Thln. heissem Wasser, und fügt 8 Thle. chlorsaures Kali hinzu. Man verdampft alsdann die vom krystallisirten Weinstein befreite Flüssigkeit zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren [2]). Man erhält so $7\frac{1}{2}$ Thle. chlorsaures Natron. Krystallisirt in Octaëdern, an welchen Octaëderflächen nebst den Flächen des Würfels und Rhomboidaldodekaëders vorkommen. Schmeckt dem Kalisalz ähnlich. Die Krystalle sind leicht schmelzbar, entwickeln Sauerstoff und hinterlassen einen deutlich alkalischen Rückstand. Es verhält sich dem Kalisalz sehr ähnlich, jedoch ist es weit löslicher als dieses. 1 Thl. Salz braucht bei 0° C. 1,22 Thle., bei 40° C. 0,81 Thle., bei 100° C. 0,49 Thle. Wasser zur Lösung (Kremers). Bei 15° C. löst es sich in 34 Thln. 83 procentigem Weingeist, leichter in heissem.

Chlorsaures Quecksilberoydul, $Hg_2O . ClO_5$, wird durch Lösen des Oxyduls in der Säure erhalten, bildet, nach Wächter, schöne säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser und Weingeist lösen. Beim Erhitzen zerfällt es unter Verpuffen in Calomel, metallisches Quecksilber und Sauerstoff.

Chlorsaures Quecksilberoxyd, $HgO . ClO_5$. Man löst Quecksilberoxyd in schwach erwärmter Chlorsäure und lässt krystallisiren. Es ist löslicher als das Chlorid, wird von 4 Thln. Wasser gelöst, krystallisirt in kleinen Nadeln, die wie Sublimat schmecken und Lackmus röthen, sich in der Hitze zerlegen in Sauerstoff, Quecksilberchlorür, Chlorid und wenig Oxyd. Das Salz verpufft nicht auf glühenden Kohlen, entzündet bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelantimon, wenn es damit gemengt wird.

Chlorsaures Silberoxyd, $AgO . ClO_5$. Man löst entweder Silberoxyd in wässeriger Chlorsäure oder leitet durch in Wasser vertheiltes Silberoxyd Chlorgas so lange bis sich Sauerstoffgasblasen zeigen, filtrirt vom entstandenen Chlorsilber ab und verdunstet zur Krystallisation. Weisse undurchsichtige rhombische Krystalle von 4,930 specif. Gewicht [3]), die sich in 10 Thln. kaltem, in 2 Thln. heissem Wasser lösen; in Weingeist sind sie unlöslich. Das Salz wird durch Salzsäure und Salpetersäure und sogar schon durch Essigsäure zersetzt. Chlor zerlegt es in Chlorsilber und Ueberchlorsäure bleibt in der Flüs-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 283. — [2]) Magaz. f. Pharm. Bd. XXXIII, S. 37. — Buchn. Repert. Bd. LXIII, S. 216. — [3]) Schneider, Pogg. Annal. Bd. CVI, S. 226; Bd. CVII, S. 113.

sigkeit. Beim Erhitzen entwickelt sich Sauerstoff und Chlorsilber bleibt zurück. Mit Schwefel gemengt explodirt das Salz noch leichter als chlorsaures Kali.

Chlorsaurer Strontian, $SrO . ClO_5 + 5 HO$[1]), wird dargestellt wie das Barytsalz. Krystallisirt in zerfliesslichen, auch in Weingeist löslichen Nadeln, die auf glühenden Kohlen mit Purpurflamme verpuffen.

Chlorsaures Zinkoxyd, $ZnO . ClO_5$. Man löst entweder kohlensaures Zinkoxyd in wässeriger Chlorsäure oder leitet Fluorsiliciumgas durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Zinkoxyd, kocht die filtrirte Lösung mit hinreichend chlorsaurem Kali und filtrirt vom Kieselfluorkalium ab [2]). Es krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in leicht löslichen platt gedrückten Octaëdern. Auf glühenden Kohlen zersetzt es sich mit gelblichem Licht ohne eigentliche Verpuffung, Schwefelsäure zerlegt es, färbt es gelblich und es riecht nach Chloroxyd, ohne dass jedoch Silbersolution dadurch gefällt wird.

Ueberchlorsäure.

Oxydirte Chlorsäure, Perchlorsäure, Oxychlorsäure, ClO_7. Der Entdecker der Ueberchlorsäure, Graf Stadion, gab zur Darstellung derselben ursprünglich folgende Vorschrift: Chlorsaures Kali wird bei gelinder Wärme geschmolzen, und das geschmolzene Salz entweder als ganzer Klumpen oder doch in möglichst grossen Stücken in einer Retorte mit seinem $3^1/_2$- bis 4fachen Gewichte Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht übergossen. Das Schmelzen des Salzes ist deshalb nöthig, um die Berührungspunkte desselben mit der Schwefelsäure zu vermindern und die nachher erfolgende Reaction zu mässigen, die ohne dies mit einer heftigen Explosion und Zertrümmerung des Apparats endigen könnte. Im Anfange entwickelt sich ein gelbes Gas. Sobald dies aufgehört hat, taucht man die Retorte in ein Wasserbad von höchstens 60° C., aber nur so tief, dass bloss das Salzgemenge erwärmt wird. Wenn letzteres farblos geworden, so besteht die Masse aus zweifach-schwefelsaurem und aus überchlorsaurem Kali, während chlorige Säure als Gas entweicht. Das Salzgemenge wird in der geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst, bei dessen Erkalten überchlorsaures Kali als Salz sich zuerst ausscheidet. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren und unterwirft es mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure, welche zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, der Destillation bei einer Temperatur von etwa 135° C. Zuerst kommt Wasser, dann geht langsam verdünnte Ueberchlorsäure über, welche Schwefelsäure enthält, wovon sie durch einen genau abgepassten Zusatz von Barytwasser und nachherige Destillation befreit wird. Sollte sie mit Chlorwasserstoffsäure verunreinigt sein, so muss eine Rectification über Silberoxyd vorgenommen werden.

Leichter und ganz ohne Gefahr erhält man die Ueberchlorsäure nach folgender Methode: Chlorsaures Kali wird so lange geschmolzen, bis es anfängt teigig zu werden, oder bis sich aus je 30 Grm. Salz 4 Liter Sauerstoffgas entwickelt haben. Der Rückstand besteht dann

---

[1]) Souchay, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 381.
[2]) Henry, Journ. de pharm. T. XXV, p. 265.

aus einem Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium. Ob er noch unzersetztes chlorsaures Kali enthalte, erkennt man daran, dass sich eine herausgenommene Probe mit Salzsäure gelb färbt. In diesem Falle muss das Schmelzen noch fortgesetzt werden. Die Salzmasse löst man hierauf in der möglichst geringen Menge kochenden Wassers auf, bei dessen Erkalten überchlorsaures Kali in kleinen glänzenden Krystallen anschiesst, die durch Umkrystallisiren von Chlorkalium befreit werden. Man zerreibt dieselben und kocht sie mit einem Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure, wobei sich unlösliches Kieselfluorkalium bildet und freie Ueberchlorsäure. Diese wird klar abgegossen und zur Reinigung von einem Gehalte an Kieselfluorwasserstoffsäure mit etwas feingeriebener Kieselerde erhitzt.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene verdünnte Ueberchlorsäure concentrirt man zunächst durch Destillation im Sandbade. Anfangs geht eine sehr verdünnte Säure über, allmälig aber steigt der Kochpunkt bis zu 200° C.; man wechselt die Vorlage und erhält nun eine Säure von 1,65 specif. Gewicht, welche den höchsten Grad der Concentration dadurch erlangt, dass man sie mit ihrem 4 bis 5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure mischt und destillirt. Dabei wird freilich viel Ueberchlorsäure in Chlor und Sauerstoff zersetzt, ein Theil derselben geht aber unzersetzt über und bildet im Halse der Retorte eine feste Masse. Wenn das Uebergehende nicht mehr erstarrt, so wechselt man die Vorlage, weil nun eine wasserhaltige Säure übergeht.

Man kann auch durch Destillation mit Schwefelsäure die Ueberchlorsäure aus dem Kalisalz abscheiden. 10 Thle. fein zerriebenes überchlorsaures Kali werden in einer Retorte mit 20 Thln. einer salpetersäurefreien Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, übergossen, eine Vorlage lose vorgelegt, gut abgekühlt und nun das Gemenge erhitzt. Dabei darf die Flüssigkeit nie ins Sieden kommen, und wenn der durchsichtige Rückstand farblos geworden und die Tropfen sich nur noch langsam folgen, unterbricht man die Destillation. Das etwa 3 Thle. betragende Destillat einer Säure von 1,45 specif. Gewicht wird, um es von freiem Chlor und Schwefelsäure zu befreien, mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefällt, filtrirt, mit kohlensaurem Baryt bis zur Entfernung der Schwesäure und Entstehung von etwas überchlorsaurem Baryt versetzt, dann in einer Retorte bei sehr langsam steigender Hitze destillirt. Zuerst geht Wasser, dann 1,5 Thle. einer concentrirten Säure von 1,72 bis 1,82 specif. Gewicht [1]) über.

Die Ueberchlorsäure bildet sich auch wenn man wässerige Chlorsäure im Destillationsapparate zu concentriren sucht, anfangs geht Wasser über und es entweicht ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, dann kommt verdünnte Ueberchlorsäure. Ferner ist bereits oben erwähnt, dass fast alle Oxydationsstufen des Chlors, wenn sie als Gas oder in wässeriger Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt werden, Ueberchlorsäure geben. Aus der Unterchlorsäure und Chlorwasserstoffsäure entsteht sie durch Elektrolyse, anfangs entwickelt sich am positiven Pole nur wenig Sauerstoff mit Chlor, während am negativen Pole Wasserstoff frei wird; nach und nach vermehrt sich aber die Menge des letz-

---

[1]) Nativelle, Journ. de pharm. T. XXVIII, p. 498.

teren, die Flüssigkeit entfärbt sich und enthält jetzt nur Ueberchlorsäure.

Wasserfreie Ueberchlorsäure ist bislang nicht dargestellt. Möglichst entwässert, durch Destillation über concentrirter Schwefelsäure dargestellt, bildet sie vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, oder eine weisse talg- oder asbestähnliche Masse, welche bei 45° C. schmilzt und bei Berührung mit Wasser zischt wie glühendes Eisen. An der Luft zerfliesst sie sehr bald. Die liquide Säure von 1,65 specif. Gewicht ist farblos, raucht etwas an der Luft und kocht bei 200° C. Sie ist von öliger Consistenz, wie concentrirte Schwefelsäure, schmeckt rein sauer und röthet Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Weder vom Sonnenlicht noch von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure oder Chlorwasserstoffsäure erleidet sie eine Zersetzung. Eisen und Zink lösen sich darin mit Entwickelung von Wasserstoff auf. Auf organische Körper wirkt sie stark oxydirend, besonders in der Wärme, doch kann man sie mit Alkohol erhitzen, ohne dass eine Zersetzung der Säure stattfindet. Papier, welches mit der concentrirten Säure getränkt ist, entzündet sich nicht von selbst, verbrennt aber bei Annäherung einer glühenden Kohle mit lebhaftem Funkensprühen. Der Dampf der kochenden Säure entzündet Papier.

Ueberchlorsaure Salze. Die Ueberchlorsäure hat eine grosse Verwandtschaft zu den Basen. Man erhält ihre Salze, $RO.ClO_7$, theils durch directe Verbindung, theils aus dem Kali- und Barytsalz durch doppelte Zersetzung mit auflöslichen Kieselfluormetallen und mit schwefelsauren Salzen. Sie sind alle in Wasser löslich, einige leichter andere schwerer, zum Theil zerfliessen sie sogar an der Luft. Diese letzteren lösen sich auch in Weingeist auf. In der Hitze werden sie alle zersetzt, und zwar entweder bloss in Sauerstoff und Chlormetall, oder in Metalloxyd, Chlor und Sauerstoff. Zu dieser Zersetzung ist indess eine höhere Temperatur erforderlich, als zu der der chlorsauren Salze. Auf glühenden Kohlen verpuffen sie, doch minder heftig als die chlorsauren Salze. Von Schwefelwasserstoff erleidet die Ueberchlorsäure in der wässerigen Lösung ihrer Salze keine Zersetzung, auch wird sie von keiner Säure, selbst nicht von concentrirter Schwefelsäure, unter 100° C. ausgetrieben.

Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.ClO_7$, bildet durchsichtige rechtwinklige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Es ist in 5 Theilen Wasser löslich, auch etwas in Alkohol. Durch Abdampfen wird die Lösung des neutralen Salzes sauer, indem sich Ammoniak verflüchtigt. In einem Ueberschusse concentrirter Ueberchlorsäure ist das Salz unlöslich und wird deshalb von jener gefällt.

Ueberchlorsaurer Baryt, $BaO.ClO_7$. Man erhält das Salz entweder durch Sättigen von Ueberchlorsäure mit Aetzbaryt oder kohlensaurem Baryt, oder durch Zersetzung von überchlorsaurem Zinkoxyd mit Barytwasser. Er krystallisirt in langen Prismen, zerfliesst an der Luft und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Papier mit der wässerigen Lösung getränkt brennt mit grüner Farbe (Serullas).

Ueberchlorsaures Bleioxyd, $PbO.ClO_7$. Wird erhalten durch Lösen von Bleioxyd in erwärmter wässeriger Ueberchlorsäure. Das leicht lösliche süsslich zusammenziehend schmeckende Salz giebt beim Verdunsten seiner Lösung eine Masse undeutlicher spiessiger Krystalle. Wird die concentrirte Lösung derselben mit kohlensaurem

Bleioxyd gekocht, so erhält man basisches Salz in Lösung, welches beim Verdunsten, wenn der Ueberschuss an Basis gross ist, undeutliche glanzlose Krystalle giebt, die mit Wasser zu löslichem zweifachbasischem und einem weissen und unlöslichen Rückstand zerfallen. Die Lösung liefert beim Verdunsten ein Salz, $2 PbO . ClO_7 + 2 HO$, in zweierlei verschiedenen Formen, wovon die eine an der Luft Glanz und Durchsichtigkeit nicht verliert, während die andere beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit matt wird [1]).

Ueberchlorsaures Eisenoxydul, $FeO . ClO_7$. Man erhält es durch Fällen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit überchlorsaurem Baryt. Bildet lange farblose Nadeln, welche sich an der Luft lange halten, allmälig unter Bildung von basischem Salz gelb werden (Serullas).

Ueberchlorsaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Ueberchlorsaures Kadmiumoxyd, $CdO . ClO_7$. Zerfliessliches Salz, welches jedoch beim Abdampfen seiner Lösung in der Wärme krystallisirt erhalten werden kann (Serullas).

Ueberchlorsaures Kali, $KO . ClO_7$. Seine Darstellung ist schon bei der Ueberchlorsäure angegeben worden. Ausserdem erhält man dasselbe, nach Penny [2]), durch Erhitzen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Salpetersäure, imgleichen wenn chlorsaures Kali in den Kreis der Volta'schen Säule gebracht wird (Stadion).

Es bildet klare wasserhelle gerade rhombische Säulen, die etwas Verknisterungswasser enthalten. Es schmeckt schwach dem Chlorkalium ähnlich und löst sich in 65 Thln. Wasser bei 15° C. Von kochendem Wasser bedarf es weit weniger zur Lösung. In Alkohol ist es unlöslich. Ueber 400° C. erhitzt zersetzt es sich in Sauerstoff und Chlorkalium. Wegen der Schwerlöslichkeit des überchlorsauren Kalis bildet die Ueberchlorsäure in den Lösungen aller Kalisalze selbst des Alauns und Weinsteins Niederschläge. Auf glühenden Kohlen verpufft das überchlorsaure Kali schwach.

Ueberchlorsaurer Kalk, $CaO . ClO_7$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches beim Abdampfen in der Wärme in Prismen krystallisirt und auch in Alkohol löslich ist (Serullas).

Ueberchlorsaures Kupferoxyd: $CuO . ClO_7$. Grosse blaue, an der Luft zerfliessliche Krystalle (Serullas).

Ueberchlorsaures Manganoxydul, $MnO . ClO_7$, ist nicht krystallisirbar, ist zerfliesslich und in Alkohol löslich (Serullas).

Ueberchlorsaures Natron, $NaO . ClO_7$, kann, ausser durch directe Verbindung, aus dem chlorsauren Natron durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure erhalten werden. Es ist zerfliesslich, löst sich in Alkohol und schiesst aus dieser Lösung in durchsichtigen Blättchen, nach Penny in Rhomboëdern an.

Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . ClO_7$, krystallisirt in kleinen concentrisch vereinigten Nadeln, welche sich an der Luft nicht verändern (Serullas).

Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd, $HgO . ClO_7$, krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in farblosen rechtwinkligen Prismen. Das Salz ist sehr zerfliesslich und löst sich in Alkohol mit Hinterlassung

---

[1]) Marignac, Recherches sur les formes crystallines etc. Genève 1835, S. 36.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 296.

einer weissen Substanz, die beim Filtriren roth wird und hauptsächlich aus Quecksilberoxyd besteht. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz (Serullas).

Ueberchlorsaures Silberoxyd, $AgO . \text{Ɛl}O_7$, krystallisirt nicht, sondern bildet ein weisses Pulver, welches an der Luft zerfliesst und in Alkohol löslich ist. Die wässerige Lösung bräunt sich im Sonnenlichte. Das trockene Salz lässt sich ohne bedeutende Zersetzung schmelzen und erstarrt beim Erhalten krystallinisch; in höherer Temperatur entwickelt es aber plötzlich Sauerstoff und hinterlässt Chlorsilber (Serullas).

Ueberchlorsaures Zinkoxyd, $ZnO . \text{Ɛl}O_7$, krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in büschelförmig vereinigten Nadeln, ist zerfliesslich an der Luft und löslich in Weingeist.

Chlorochlorsäure.

Zweifach-chlorsaure chlorige Säure: $\text{Ɛl}_3 O_{13} = \text{Ɛl}O_3 . 2\,\text{Ɛl}O_5$. Davy hatte durch Uebergiessen von chlorsaurem Kali mit 2 Vol. verdünnter Salzsäure und vorsichtigem Erhitzen auf 25° C. ein Gas von lebhafter gelber Farbe erhalten, er nannte es Euchlorine, und fand, dass die quantitative Zusammensetzung des Gases der Formel $\text{Ɛl}O$ entspreche. Später fand er und auch Soubeiran, dass die Euchlorine neben einem höheren Oxyd (Unterchlorsäure, Chloroxyd von Davy) freies Chlor enthalte, welches beim Zusammenbringen mit wenig Wasser zurückblieb (Davy); und beim Schütteln mit Quecksilberchlorür absorbirt wurde (Soubeiran). Millon untersuchte das durch Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali erhaltene Gas genauer; nach ihm enthält es eine eigenthümliche Verbindung, die Chlorochlorsäure. Um sie zu erhalten leitet man das aus chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelte Gas durch eine Reihe U-förmiger Röhren, von denen die erste auf 0°, die folgenden auf — 18° abgekühlt sind, es verdichtet sich in der ersten Röhre die mit übergehende Salzsäure, in den folgenden stärker abgekühlten Röhren condensirt sich Chlorochlorsäure als eine rothgelb gefärbte Flüssigkeit, während aus der Mündung der letzten Röhre reines Chlorgas entweicht. Die Chlorochlorsäure siedet bei 32° C., und verwandelt sich in ein gelbes Gas, welches sich erst bei 70° C. mit Explosion zersetzt. Mit einem Alkali in Berührung gebracht, zersetzt es sich langsam in Chlorsäure und chlorige Säure, ebenso wie die Unterchlorsäure, welcher es auch in Geruch, Geschmack und sonstigen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Es ist aber von dieser dadurch bestimmt verschieden, dass es bei Einwirkung eines Alkali's auf 1 At. chlorigsaures Salz 2 At. chlorsaures Salz giebt. Die Euchlorine von Davy zeigte im Wesentlichen ähnliche Eigenschaften wie die Chlorochlorsäure, nur zeigte sie constant einen grösseren Gehalt an Chlor und zersetzte sich schon bei 34° bis 40° C., ja selbst bei Handwärme, mit Explosion unter Feuererscheinung. Ob das Gas von Davy noch ein eigenthümliches Oxyd beigemengt hielt, oder ob die Eigenthümlichkeiten etwa von beigemengter Salzsäure bedingt sein konnten, ist noch zu ermitteln.

Chlorüberchlorsäure.

Zweifach-überchlorsaure chlorige Säure: $\text{Ɛl}_3 O_{17}$ oder $\text{Ɛl}O_3 + 2\,\text{Ɛl}O_7$. Trockenes chlorigsaures Gas in trockenen Flaschen

dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, zerfällt in Ueberchlorsäure, welche sich in Krystallen an den Wänden des Gefässes absetzt, und in ein Gemenge von Sauerstoff und Chlor. Dagegen bildet sich nach Millon Chlorüberchlorsäure, eine röthlich braune Flüssigkeit, wenn man das Gefäss, worin das Gas befindlich ist immer kühl hält und nur das zerstreute Licht darauf einwirken lässt. Bei ihrer Darstellung muss man sich hüten, die Flaschen mit fettigen Stöpseln zu schliessen. Die Säure bildet nämlich mit dem Fette eine schwarze Verbindung, welche die Flasche beim Oeffnen zertrümmert, wenn nicht zuvor der Hals derselben in heisses Wasser getaucht ward.

Die Chlorüberchlorsäure wird durch Abkühlung nicht starr. An feuchter Luft bildet sie einen starken weissen Rauch. Im Lichte sowohl als im Dunkeln und durch Erwärmung zersetzt sie sich bald unter Abscheidung von Ueberchlorsäure. Neutralisirt man die Chlorüberchlorsäure gleich nach ihrer Darstellung mit Kali, so erhält man ein Gemenge von 2 At. überchlorsaurem mit 1 At. chlorigsaurem Kali.

(Wp.) Hl.

Chlorsalpetersäure, das ist Salpetersäure, worin ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist (s. Bd. IV, S. 429).

Chlorsalpetrige Säure s. unter Königswasser 1ste Aufl. Bd. IV, S. 430.

Chlorsalze. Als solche können die Verbindungen zweier elektrisch entgegengesetzter Chloride angesehen werden (s. unter Salze 1ste Aufl. Bd. VII, S. 206).

Chlorschwefel s. Schwefelchloride 1ste Aufl. Bd. VII, S. 451.

Chlorschwefeläther, Acetyloxychlorürsulfür, $C_4H_3O\,ClS$, soll sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetyloxybichlorid neben dem Acetyloxybisulfid bilden (s. Bd. I, S. 119 u. S. 121).

Chlorschwefelsäure s. unter Chorschwefel Bd. VII, S. 458 und unter Schwefelsäure 1ste Aufl. Bd. VII, S. 504.

Chlorsilber, Chlorsilberspath, syn. Silberhornerz.

Chlorspath, syn. Mendipit.

Chlorstickstoff[1], Halogenazot, Chloramid (?), Dulong's explosives Oel. Formel: NCl_3.

Von Dulong (1812) entdeckt. Die beiden Elemente wirken nicht unmittelbar auf einander; ihre Vereinigung erfolgt aber leicht, wenn auf die Lösung eines Ammoniaksalzes einer stärkeren Säure Chlorgas ein-

[1]) Dulong, Schweigg. Journ. Bd. VIII, S. 302; Gilb. Annal. Bd. XLVII, S. 43, 51, 56, 69. — Porret, Wilson und Kirk, Gilb. Annal. Bd. XLVII, S. 56. 69. — Serullas, Annal. d. chim. et de phys. T. LXIX, p. 75; Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 304. — Davy, Phil. Trans. 1813, S. 1 u. S. 242. — Millon, Berzelius Jahrb. Bd. XIX, S. 210; Bd. XXI, S. 59. — Gladstone, Chem. Soc. Qu. Journ. T. VII, p. 51; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 83.

wirkt, wobei Ammoniaksalz zersetzt wird, indem sich Chlorwasserstoff und Chlorstickstoff bilden.

Bineau[1]) hat die schon früher aufgestellte Formel NCl_3 für den Chlorstickstoff bestätigt und betrachtet ihn als Ammoniak, worin der Wasserstoff durch Chlor vertreten sei. Millon hatte vermuthet, dass der Chlorstickstoff eigentlich ein Chloramid, NH_2Cl, sein könne und Gladstone giebt ihm neuerdings die Formel N_2HCl_5 oder $NHCl_2 + NCl_3$.

Zur Darstellung desselben löst man 30 Grm. reinen Salmiak in wenig heissem Wasser, filtrirt und füllt zu 3 Pfd. Flüssigkeit mit kaltem destillirten Wasser auf. Diese Lösung wird in eine Schale gegossen auf 32° C. erwärmt und alsdann eine mit Chlorgas gefüllte 2 Pfundflasche umgekehrt über ein kleines Bleischälchen hineingestellt. Die Flasche befestigt man lose mittelst eines Stativs. Das Chlorgas wird nun absorbirt, es bildet sich Chlorstickstoff, der an den Wandungen der Flasche und auf der Lösung eine Haut bildet, dann in Tropfen niedersinkt, die sich in dem Schälchen sammeln, welches man darauf mit der grössten Vorsicht, ohne an die Flasche zu stossen, unter dieser wegnimmt. Der Chlorstickstoff kann auch erhalten werden, wenn man in eine Glocke, welche mit Salmiaklösung gefüllt und damit abgesperrt ist, luftfreies Chlorgas einleitet (Berzelius). Balard erhielt den Chlorstickstoff dadurch, dass er ein Stück Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak in wässeriger unterchloriger Säure aufhing. Unter Entwickelung von wenig Stickgas und Chlorgas fallen die Oeltropfen dann nieder. Bei Elektrolyse einer concentrirten Salmiaklösung unter Anwendung von Platinelektroden bedeckt sich die positive Elektrode mit Tröpfchen von Chlorstickstoff, die explodiren, wenn man die Pole sich berühren lässt (Kolbe[2]).

Der Chlorstickstoff ist ein dunkelgelbes sehr dünnnes mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 1,653 specif. Gewicht. Es verdunstet an der Luft sehr rasch, riecht höchst durchdringend und reizt im hohen Grade Nase und Augen. Mit Salzlösung bedeckt, kann man den Chlorstickstoff in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren.

Er gefriert nicht bei — 40° C. Er lässt sich bei 70° C. überdestilliren, wiewohl sein eigentlicher Siedepunkt höher zu liegen scheint. Bei einer Temperatur von 93° bis 100° C. (z. B. bei Annäherung eines glühenden Eisens) explodirt er mit der furchtbarsten Gewalt und unter Feuererscheinung; er zerfällt dabei in Stickgas und Chlorgas, in dem Volumverhältniss von 1 : 3. Ein Tropfen bewirkt dabei einen stärkeren Knall als ein Flintenschuss, und selbst offene Gefässe, worin er explodirt, werden davon zertrümmert. Er gehört daher zu den gefährlichsten Körpern, und alle Versuche damit erfordern die grösste Vorsicht, Schirme von feinem Drahtgewebe vor die Apparate, Glasmasken vor das Gesicht, dicke Handschuhe u. dergl. Seinem Entdecker haben die Untersuchungen darüber nach einander ein Auge und mehrere Finger gekostet. Er ist besonders dadurch so gefährlich, dass er nicht allein durch Wärme für sich, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur durch die Berührung mit vielerlei anderen Körpern explodirt. Am heftigsten explodirt er mit Phosphor, ferner mit dessen unoxydirten

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 116.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 137.

Verbindungen, mit Selen, Arsen, Stickoxydgas, concentrirten Alkalilösungen, mit Baumöl, Terpentinöl und anderen fetten und flüchtigen Oelen, selbst auch mit Cautschuk. Dagegen explodirt er nicht mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff (darin löslich), Kohle, Metallen, Säuren, Wachs, Butter, Stärke, Gummi, Aether, Alkohol etc.

Unter reinem Wasser zersetzt er sich allmälig und bildet mit seinen Bestandtheilen Chlorwasserstoffsäure und salpetrige Säure. Bei Gegenwart von Quecksilber, Kupfer u. a. Metallen entsteht ein Chlormetall und der Stickstoff geht langsam als Gas weg. Mit concentrirter Salzsäure bildet er Salmiak und freiwerdendes Chlor. Mit verdünntem Ammoniak bildet er Salmiak und freiwerdendes Stickgas. Schwefelwasserstoff bildet Salzsäure, Ammoniak und Stickgas wird frei. Mit Bromkalium bildet er Chlorkalium und Bromstickstoff.

Aus den angeführten Eigenschaften des Chlorstickstoffs erhellen die seiner Analyse entgegenstehenden Schwierigkeiten. *Hl.*

Chlorstickstoffoxyd. Davy glaubte, dass das Königswasser eine Verbindung von gleichen Volumen Stickoxyd und Chlorgas enthalte (s. Königswasser 1. Aufl. Bd. IV, S. 429).

Chlorstickstoffsäure, syn. **Chlorsalpetersäure** (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 428).

Chloruntersalpetersäure s. unter **Königswasser** 1ste Aufl. Bd. IV, S. 430.

Chlorunterschwefelsäure, Zersetzungsproduct von Schwefelchlorid mit Chlor (s. 1. Aufl. Bd. VII, S. 459).

Chlorüre s. **Chloride**.

Chlorvalerisinsäure und **Chlorvalerosinsäure**, syn. **Dreifach- und Vierfach-Chlorvaleriansäure** (s. d. Art.).

Chlorwachs nannte Reinsch[1]) einen festen wachsähnlichen Körper, den er erhielt, als er Mandelöl in einen Chlorentwickelungsapparat gegossen hatte, um das Uebersteigen zu verhüten; es setzt sich eine weisse wachsähnliche geschmack- und geruchlose Masse an den Wänden an. Der Körper bildet sich auch, wenn wenig Mandelöl oder Ricinusöl in dünnen Schichten mit Chlor behandelt wird. Das Product ist selbst in siedendem Alkohol schwer löslich, löst sich leicht in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es brennt beim Erhitzen an der Luft mit grün gesäumter Flamme, beim Erhitzen in einer Retorte für sich oder mit Schwefelsäure entwickelt es Salzsäure, durch Aetzkali wird es zersetzt. *Fe.*

Chlorwasser s. unter **Chlor** S. 1082.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Kochsalzsäure, Meersalzsäure, salzige Säure, Hy-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 257.

drochlorsäure, *Chloridum hydricum*, *Acidum salis s. muriaticum.* Formel: HCl.

Die wässerige Salzsäure ist schon seit alten Zeiten als *Spiritus salis fumans* bekannt. Basilius Valentinus, der sie durch Glühen des Eisenvitriols mit Kochsalz erhielt, beschrieb sie im 15. Jahrhundert. Glauber lehrte ihre Bereitung durch Zerlegung von Kochsalz mit Schwefelsäure im 17. Jahrhundert. 1774 stellte zuerst Priestley das reine Chlorwasserstoffgas dar und Davy bewies 1810, dass es aus Chlor und Wasserstoff bestehe.

Die Chlorwasserstoffsäure findet sich in Gasgestalt in den Dämpfen der Vulcane; das Wasser des Rio Vinagre, der am Vulcan Purace in den Anden entspringt, enthält 0,0009 Salzsäure; Degenhardt fand am Paramo de Ruiz, einem Vulcan in Neu-Granada, eine saure Quelle, welche 0,008 Salzsäure zum grössten Theil frei enthielt. Gelöst findet die Säure sich auch frei im Magensaft. Bödecker und Troschel [1]) haben in dem Speichel von *Dolium Galea* 0,4 Proc. freier Salzsäure gefunden.

Die Chlorwasserstoffsäure kann direct aus ihren Bestandtheilen erhalten werden. Mischt man gleiche Volumen Chlor- und Wasserstoffgas, so erfolgt unter heftiger Explosion die Vereinigung beider Gase im Sonnenlicht. Im zerstreuten Tageslicht geht die Vereinigung nur langsam vor sich (vergl. S. 1081), im Dunkeln bleiben sie unvereinigt, wenn nicht das Chlorgas vorher dem Sonnenlichte ausgesetzt worden war. Bei Anstellung dieser Versuche ist grosse Vorsicht nöthig. Man füllt am besten im Dunkeln weisse oder hellgrüne Flaschen mit gleichen Volumtheilen der Gase, verkorkt und wirft die Flaschen aus dem Schatten in den Sonnenschein, wobei sie mit starkem Knall zerplatzen.

Die Vereinigung der Gase unter Explosion erfolgt auch durch das Licht eines starken galvanischen Stromes, nach Seebeck durch das Licht des indianischen Weissfeuers, welcher letzteren Angabe Bischof widerspricht. In grünen und rothen Gläsern dem Sonnenlichte dargeboten, vereinigen sich die beiden Gase nur langsam, in pomeranzengelben Gläsern gar nicht [2]). Gleich dem Lichte wirkt schon eine Temperatur von 150°C. und der elektrische Funke. — Die Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner durch Einwirkung von Chlor auf Wasserstoffverbindungen, ferner durch die Zersetzung vieler Chlorverbindungen mit Wasser (s. Chlor S. 1081), so wie durch Einwirkung des concentrirten Schwefelsäurehydrats auf viele Chloride.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses an der Luft rauchendes Gas von stechend und erstickend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack. Lackmus wird davon stark geröthet. Specif. Gewicht 1,25. Es ist nicht brennbar, wird reichlich von Wasser (s. unten) absorbirt und kann nur über trockenem Quecksilber aufgesammelt werden. Unter einem Druck von 40 Atmosphären wird es bei 10°C. condensirt zu einem farblosen höchst leicht beweglichen Liquidum, welches schwerer als Wasser ist (Davy). Man erhält dies, wenn man in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre concentrirte Schwefelsäure und Kochsalz oder besser Salmiak allmälig auf einander wirken lässt, ein Versuch der wegen der möglichen Explosionen die grösste Vorsicht

---

[1]) Ber. d. Akad. d. Wissensch. z. Berlin 1854, S. 486.
[2]) Succow. Pogg. Annal. Bd. XXXII, S. 387.

erfordert. Das Glasrohr muss so gebogen sein, dass man das Salz und die Säure so einbringen kann, dass sie nicht eher als nachdem man das Rohr zugeschmolzen hat, mit einander in Berührung kommen. Der in einem Winkel gebogene leere Schenkel des Rohres wird stark abgekühlt, wodurch die condensirte liquide Säure überdestillirt.

Kalium, Zink, Zinn, Eisen etc. in Chlorwasserstoffgas gebracht, zersetzen dasselbe unter Abscheidung von $1/2$ Volumen Wasserstoffgas und Bildung von Chlorid. Die Oxyde vieler Metalle absorbiren das Gas unter Bildung von Chlorid und Wasser. Baryt und Strontian werden darin bei gewöhnlicher Temperatur glühend.

Die Darstellung des Chlorwasserstoffgases geschieht am besten aus Kochsalz (Chlornatrium) durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure. Man wendet dazu einen gewöhnlichen Gasentwickelungsapparat an, den man erwärmen kann. Er muss mit einer Eingiessröhre versehen sein, weil man die Schwefelsäure nur allmälig auf das Kochsalz fliessen lassen darf; sie muss dabei etwas lang oder durch einen Kork verschliessbar sein, wegen des Drucks, den das Quecksilber, worüber das Gas aufgefangen wird, entgegensetzt. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, die Masse schäumt dabei stark und steigt leicht über. Daher ist es zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz in Stücken oder auch Stücke von Steinsalz anzuwenden. Will man das Gas vollkommen trocken haben, so muss man es durch geschmolzenes Chlorcalcium leiten. Die Aufsammlungsgefässe so wie das Quecksilber müssen vollkommen trocken sein, weil letzteres sonst mehr oder weniger angegriffen wird und die Gefässe verunreinigt. Man sammelt das Gas nicht eher auf, als bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, was man daran erkennt, dass das Gas ohne Rückstand von Wasser absorbirt wird.

Nimmt man auf 1 Aeq. Chlornatrium 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (auf 10 Thle. Kochsalz 9 Thle. Säure), so entsteht zuerst saures schwefelsaures Salz und die Hälfte des Kochsalzes bleibt unzersetzt. Es entweicht also nur die Hälfte der Chlorwasserstoffsäure und erst bei einer bis fast zur Glühhitze gesteigerten Temperatur vermag das zweifach-schwefelsaure Natron zersetzend auf die andere Hälfte des Salzes einzuwirken, so dass zuletzt nur neutrales schwefelsaures Natron bleibt. Man wendet daher besser auf 1 Aeq. Chlornatrium 2 Aeq. Säure an, dass gleich von Anfang an alles Kochsalz in zweifach schwefelsaures Natron verwandelt wird, $Na Cl + 2(HO.SO_3) = HCl + NaO.HO.2SO_3$. Man thut gut, die Schwefelsäure hierbei nicht im concentrirten Zustande anzuwenden, um so eine schon in der Kälte vor sich gehende stürmische Gasentwickelung zu vermeiden. Wird später die Masse zum Schmelzen erhitzt, um die Zersetzung zu vollenden, so steigt dieselbe wegen ihrer dickflüssigen Beschaffenheit leicht über. Bei Anwendung einer mit $1/6$ bis $1/4$ ihres Gewichts Wasser verdünnten Schwefelsäure (1,72 bis 1,66 specif. Gewicht), findet ebenfalls in der Kälte Gasentwickelung statt, das Aufschäumen der Masse ist aber weniger stark, sie wird leichter flüssig und steigt bei vorsichtigem Erhitzen nur unbedeutend. Hierbei geht die Chlorwasserstoffsäure grösstentheils als Gas über, und nur zuletzt tritt auch heisser Wasserdampf auf. Verdünnt man die Schwefelsäure mit $1/3$ ihres Gewichts Wasser (1,6 specif. Gewicht), so findet in der Kälte kaum eine Gasentwickelung statt. Beim Erwärmen erhält man reichlich Chlorwasser-

stoffsäure, aber eine ziemliche Menge der Säure geht erst beim Sieden der Masse mit Wasser als heisser Salzsäuredampf über.

Flüssige Chlorwasserstoffsäure, gewöhnliche Salzsäure, *Acidum muriaticum*, *Acid. hydrochloricum*, *Spiritus salis fumans*, eine flüssige Verbindung des Chlorwasserstoffsäuregases mit Wasser, die Form, in welcher diese Säure als eines der wichtigsten Reagentien angewendet wird. Das Chlorwasserstoffgas wird von Wasser unter starker Erhitzung und wenn es rein ist, so momentan absorbirt, dass ein damit angefülltes Gefäss mit der Mündung in Wasser gebracht, von diesem so plötzlich angefüllt wird, wie wenn es luftleer wäre. Der Versuch ist nur in kleinerem Maassstabe und mit starken Gefässen ausführbar, da z. B. eine grössere weite Glocke durch den plötzlichen Stoss des einstürzenden Wassers zertrümmert werden könnte. Bei 0°C. absorbirt das Wasser ungefähr sein 500faches Volumen Gas. Nach Thomson nimmt bei 10°C. 1 Volumen Wasser 418 Volume Gas auf und wird zu 1,34 Volumen flüssiger Salzsäure von 1,21 specif. Gewicht. Auch Weingeist absorbirt das Salzsäuregas reichlich.

Nach Roscoe und Dittmar[1]) absorbirt 1 Grm. Wasser bei 0,760 M. Barometerstand:

bei	0° = 0,825	Grm.	Chlorwasserstoffg.	bei	24° = 0,700	Grm.	Chlorwasserstoffg.
»	4° = 0,804	»	»	»	42° = 0,626	»	»
»	10° = 0,772	»	»	»	48° = 0,603	»	»
»	20° = 0,712	»	»	»	60° = 0,561	»	»

Die concentrirte wässerige Salzsäure ist ätzend, und wirkt auf manche organische Materien ähnlich verkohlend wie Schwefelsäure. Sie erstarrt erst unter — 40° C. Die wasserzersetzenden Metalle löst sie unter Wasserstoffgasentwickelung auf, die Oxyde unter Bildung von Chloriden und Wasser. Manche Superoxyde und leicht oxydirbare Säuren, so Mangansuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure zerlegen sie unter Chlorentwickelung.

Zur Darstellung von wässeriger Salzsäure wird das aus Kochsalz mit Schwefelsäure erhaltene Chlorwasserstoffsäuregas in Wasser geleitet. Ein gutes Verhältniss ist 2 Thle. Kochsalz, $3^1/_2$ Thle. englische Schwefelsäure mit $^3/_4$ bis 1 Thl. Wasser verdünnt.

Die gesättigte Salzsäure ist eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit; sie siedet bei niedriger Temperatur, indem Chlorwasserstoffsäuregas weggeht. Eine Säure von 1,19 specif. Gewicht kocht bei 60°C., der Siededunkt erhöht sich beständig bis zu 110°C., wobei dann Säure mit 1,104 specif. Gewicht bei 15°C. und 20,1 bis 20,4 Proc. Säuregehalt unverändert überdestillirt. Sie ist nicht rauchend. Eine Säure von geringem Gehalt siedet bei niedrigerer Temperatur als 110°C., bis sich ihr Gehalt durch Entweichen einer wasserhaltigen Säure wieder auf 19 Proc. erhöht hat.

Nach Bineau giebt es wenigstens zwei bestimmte Hydrate des Chlorwasserstoffs; das eine erhält man, wenn reine rauchende Salzsäure so lange destillirt wird, bis der Siedepunkt constant geworden ist. Es entspricht der Formel $HGl + 16 HO$. Wird durch dieses Hydrat ein Strom getrockneter Luft oder Kohlensäure geleitet, so erhält man das zweite, entsprechend der Formel $HGl + 12 HO$. Nach

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 337.

Roscoe und Dittmar[1]) ist der Wassergehalt der Säure allein abhängig von der Temperatur.

Nach E. Davy enthalten 100 Thle. wässeriger Säure bei 2⁰ folgende Mengen Chlorwasserstoff:

Specif. Gewicht.	Säure-Procent.	Specif. Gewicht.	Säure-Procent.	Specif. Gewicht.	Säure-Procent.	Specif. Gewicht.	Säure-Procent.
1,21	42,43	1,10	20,20	1,15	30,30	1,04	8,08
1,20	40,80	1,09	18,18	1,14	28,28	1,03	6,06
1,19	38,38	1,08	16,16	1,13	26,26	1,02	4,04
1,18	36,36	1,07	14,14	1,12	24,24	1,01	2,02
1,17	34,34	1,06	12,12	1,11	22,22		
1,16	32,32	1,05	10,10				

Eine grössere Tabelle, deren Resultate mit der obigen hinreichend zusammenfallen, ist von Ure[2]) aufgestellt.

Die gewöhnliche Salzsäure des Handels hat 1,15 bis 1,16 specif. Gewicht und enthält 30 bis 32 Proc. Säure.

Zur Darstellung von Salzsäure bringt man das Kochsalz mit der Schwefelsäure in einen Kolben, der ein Sicherheitsrohr enthält, und in einem Sandbade oder über freiem Feuer erhitzt wird; das sich hier entwickelnde Gas geht durch eine Waschflasche, und aus dieser in die Vorlage, welche das nöthige Wasser enthält; sie darf aber nicht ganz gefüllt sein, da das Wasser durch die Aufnahme von Chlorwasserstoffgas sein Volum vermehrt; sie muss abgekühlt werden, da durch die Absorption Erhitzung stattfindet. Das in das Wasser gehende Gasleitungsrohr soll nur bis eben unter die Oberfläche des Wassers gehen, da die sich bildende wässerige Salzsäure als schwerer zu Boden sinkt. Man schlägt ein dem Kochsalz etwa gleiches Gewicht Wasser vor, oder mehr Wasser wenn man verdünnte Säure darstellen will.

Die zur Darstellung von reiner Salzsäure verwendete Schwefelsäure muss rein sein. Ein Gehalt derselben an Untersalpetersäure oder Salpetersäure bewirkt eine Verunreinigung der Säure mit Chlor, anwesende arsenige Säure geht als Chlorarsen in die Salzsäure, schweflige Säure findet sich in der letzteren wieder. Auch etwaige in dem Kochsalz vorhandene organische Substanzen bewirken das Auftreten der schwefligen Säure in der Salzsäure.

Im Grossen stellt man die Salzsäure auch durch Zersetzung von Kochsalz mit (1 Aeq.) Schwefelsäure dar; früher nahm man die Zersetzung wohl in Glasretorten vor, die im Sandbade in einem Galeerenofen, oder mit Thon beschlagen im freien Feuer erhitzt wurden; später benutzte man eiserne Cylinder, ähnlich wie sie zur Salpetersäuredarstellung im Gebrauch sind. Jetzt wird die Salzsäure eigentlich ausschliesslich als Nebenproduct bei der Sodafabrikation erhalten (s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 1).

Diese rohe Salzsäure ist gelb, sie ist verunreinigt durch Eisenchlorid, Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, zuweilen auch durch Zinn und Arsen. Das Eisen erkennt man in der sehr stark verdünnten oder theilweise mit Ammoniak gesättigten Säure durch Blutlaugensalz, die Schwefelsäure in der verdünnten Säure durch Chlorbarium. Enthält

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 327. — [2]) Gmelin's Handb. 5. Aufl. Bd. I, S. 760; u. Mohr's Comment. z. preuss. Pharm. 1853, S. 51.

die Säure schweflige Säure, so entsteht in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, nach Zusatz von Chlorwasser wieder ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Am besten erkennt man die schweflige Säure in der Salzsäure durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nach dem Hinzubringen von reinem Zink und Wasser, oder nach Zusatz von Zinnchlorür, wobei im letzteren Fall zugleich leicht gelbes Zinnsulfid sich abscheidet. Nach Bödecker[1]) findet man sehr geringe Spuren schwefliger Säure, wenn man mit doppelt-kohlensaurem Natron neutralisirt, und ein Gemenge von viel Zinkvitriollösung mit sehr wenig Nitroprussidnatrium zusetzt. Bei nicht zu wenig schwefliger Säure tritt rosenrothe oder dunkelrothe Färbung ein, war nur sehr wenig vorhanden, so wird die anfangs undeutliche Färbung durch Zusatz von etwas Blutlaugensalz deutlich. Bisweilen enthält die rohe Salzsäure Chlor (dann keine schweflige Säure, da beide nebeneinander nicht bestehen können), und lässt sich dieses erkennen durch die Wirkung der Säure auf Goldblättchen, welche dann aufgelöst werden, auf Indigolösung, welche ihre blaue Farbe verliert, und auf Jodkaliumkleister, der sich bläut, und (bei Abwesenheit von Schwefelsäure) auf eine saure Lösung von schwefligsaurem Baryt, der dadurch gefällt wird.

Fischer hat die Beobachtung gemacht, dass Salzsäure, in einem lufthaltigen Gefässe dem Sonnenlichte ausgesetzt, theilweise zersetzt wird und dann freies Chlor enthält.

Domonte hat vorgeschlagen Chlor oder schweflige Säure durch einen Kohlensäurestrom aus der Salzsäure zu entfernen.

Arsen verräth seine Anwesenheit durch den gelben Niederschlag von Schwefelarsen, der entsteht, wenn man die Säure mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Zink entwickelt, mit einer solchen Säure übergossen, Arsenwasserstoff haltendes Wasserstoffgas. Die Gegenwart des Zinns erkennt man durch Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart von Natronsalz zeigt sich beim Verdampfen durch den Rückstand.

Wegen der Wohlfeilheit der rohen Salzsäure kann man sie anwenden, um daraus durch Destillation reine Säure zu erhalten. Wendet man eine rauchende Säure an, die bei der Destillation anfangs Salzsäuregas entweichen lässt, so hat man in die jedenfalls gut abzukühlende Vorlage $^1/_6$ bis $^1/_4$ vom Gewichte der angewandten Säure Wasser vorzuschlagen. Es ist indessen zweckmässiger, die rohe Säure gleich soweit zu verdünnen, dass sie beim Sieden kein Gas mehr giebt, d. h. zum specif. Gewicht von 1,45. In den meisten Fällen genügt eine Stärke der Säure von 1,12 bis 1,13 und man verdünnt sie alsdann bis zu diesem Punkte. Wasser wird alsdann nicht vorgeschlagen. Bei dieser Destillation geht Anfangs die stärkere Säure über, im Verlaufe der Destillation vermindert sich das specifische Gewicht des Destillates beständig, bis es auf 1,104 gekommen ist und nun die Säure unverändert abdestillirt. Man fängt fractionirt auf, da Verunreinigungen entweder in der ersten oder letzten Portion übergehen.

Aus der rohen Säure, welche alle obengenannten Verunreinigungen oder nur einige derselben enthält, bereitet man, nach Duflos, eine reine Säure, indem man dieselbe, wenn sie stark raucht, etwas verdünnt, dann etwa $^1/_2$ Proc. Schwefeleisen zusetzt und damit eine Zeitlang stehen lässt. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, giesst

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 193.

man sie in eine Retorte ab und destillirt bei gelindem Feuer $^3/_5$ bis $^3/_4$ ab. Das Product ist frei von Arsen, Chlor und schwefliger Säure; gewöhnlich bemerkt man aber im Retortenhalse einen schmutzig gelben Anflug (Schwefel), von dem auch einzelne Flocken auf der Oberfläche des Destillats schwimmen. Vollkommen klar erhält man die Säure, indem man sie durch ein wenig Baumwolle laufen lässt. Die Destillation muss übrigens mit Vorsicht geleitet werden, damit das Product nicht eisenhaltig werde. *Hl.* (*Wr.*)

Chlorwasserstoff-Schwefelsäure s. Bd. VII, S. 504.

Chlorweinige Säure und Chlorweinsäure, Weinchlorwasserstoffsäure. So nannte Hayes[1]) zwei Säuren, deren Kalksalz er angeblich erhalten hatte, als er Chlor und Weingeist mit Kalk zusammenbrachte oder Chlorkalk in Weingeist löste. Nach Schödler[2]) sind diese Salze nur Verbindungen von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk.

Chloryalith ist der grüne Obsidian genannt worden.

Chloryl s. essigsaures Methyloxyd unter Essigsaure Salze.

Chocolade[3]) ist das allgemein bekannte Präparat aus Cacaobohnen, welches als diätetisches und Nahrungsmittel jetzt überall verbreitet ist. Zur Darstellung der Chocolade werden die Cacaobohnen, wie sie der Handel darbietet, auf einem groben Siebe von Fragmenten und fremden Beimengungen, wie Steine und Staub, gesondert und darnach sortirt, um schlechte schimmlige oder sonst verdorbene Samen zu entfernen. Alsdann beginnt das Rösten der Bohnen, welches den Zweck hat, die äussere Schale derselben so spröde und zerbrechlich zu machen, dass sie sich von dem innern Kern leicht trennen lässt. Zuweilen feuchtet man die Bohnen auch erst an, ehe man sie röstet. Das Rösten geschieht entweder auf eisernen schräg oder horizontal liegenden Platten, die von unten geheizt werden, oder in Trommeln aus starkem Eisenblech, die sich mittelst Welle und Kurbel um ihre Achse drehen lassen. Man füllt sie durch eine Schieberthür, jedoch nicht völlig, damit sich die Bohnen innerhalb beim Umdrehen bewegen können, und nicht einzeln an den Wänden der Trommel anliegend, zu stark erhitzt werden. Unter der Trommel wird ein Feuer unterhalten und während dem die Trommel selber beständig umgedreht. Durch Uebung lernt man die richtige Abmessung der Hitze und der Zeit. Die Temperatur soll 100° bis 137° C. erreichen. Waren die Bohnen vorher angefeuchtet, so giebt sich das Ende der Röstung durch kleine Explosionen zu erkennen, indem die Schale durch Wasserdampf gesprengt wird. Die durch Oeffnungen der Trommel entweichenden Dämpfe sind ohne besondern Geruch. Die gerösteten Bohnen werden auf einer, der Kaffeemühle ähnlichen Mühle oder zwischen Walzen zerquetscht, die quadratisch geschnittene Erhabenheiten haben. Die Fragmente befreit man durch einen Windfeger von

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. XXII, p. 141; Schweigg. Journ. Bd. LV, S. 361.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 38.
[3]) Mitscherlich, Der Cacao und die Chocolade. Berlin 1859 bei Hirschwald.

der leichteren Schale. Im Kleinen zerstösst man die Bohnen im Mörser und sondert die Schale durch Werfen aus einer hölzernen Mulde. Endlich werden die gereinigten Bohnen zerrieben. In Fabriken geschieht dies in besonders dazu construirten Maschinen zwischen erwärmten Walzen, im Kleinen in eisernen von unten erhitzten Kesseln mit Läufern durch Handarbeit. Je sorgfältiger diese Operation vorgenommen wird, desto besser. Die präparirte Cacao bildet noch warm eine dickflüssige oder breiartige Masse, die entweder ohne weiteren Zusatz in Formen von Weissblech gethan wird, worin sie erstarrt (*Cacao praeparata*), oder die man sofort mit Zucker, Gewürzen und anderen nährenden oder arzneilichen Stoffen, wie Sago, Salep, Arrow-root, Mehl, getrocknetes isländisches Moos, Gallerte etc. vermischt. Im Kleinen geschieht dies in denselben Kesseln, worin das Zerreiben der Bohnen vorgenommen wird, im Grossen hat man besondere Apparate dazu. Gewöhnlich kommt auf ein Pfund Cacaomasse eben so viel oder $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ mal so viel Zucker. Man erhält eine weiche Paste, die in Formen von Weissblech gebracht wird. Chocoladezeltchen, welche Santonin, Ipecacuanha, Jalappe, Calomel oder andere derartige Arzneistoffe enthalten, werden mittelst eines Kastens dargestellt, dessen Boden mit konischen Löchern versehen ist, durch diese fallen beim Aufstossen des mit warmer Chocolademasse gefüllten Kastens kleine Kügelchen derselben auf ein untergelegtes Zinkblech, welche sich beim Rütteln desselben bald abplatten und glätten.

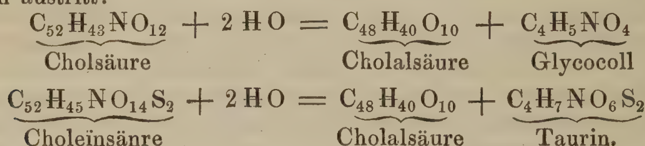
Gute Chocolade muss einen reinen, nicht mulstrigen, brenzlichen oder ranzigen Geschmack haben und mit kochendem Wasser eine gleichförmige Emulsion bilden. Um sie wohlfeiler zu machen, wird derselben zuweilen Weizen-, Reis-, Linsen-, Erbsen-, Bohnen- oder Maismehl, Stärke, Gummi u. s. w. zugesetzt. Da die Cacaobohnen selbst Stärke enthalten (2te Aufl. Bd. II, 2, S. 614), so kann, wenn man die der Stärke eigenen Reactionen mit der Chocolade bekommt, nicht sofort auf eine Beimischung obiger Substanzen geschlossen werden. Dagegen kann man sich durch das Mikroskop von ihrer Gegenwart überzeugen, da sich die Cacaostärke in ihrer Form wesentlich von anderen Stärkearten unterscheidet. Zusatz von Mehl verräth sich auch durch die sehr schleimige Beschaffenheit der Chocolade nach ihrer Zubereitung zum Getränk. Wenn die Cacaobohnen wenig Fett enthalten, so lässt sich die daraus bereitete Masse nicht gut formen, sie ist zu trocken. Man würde dem durch Zusatz von Cacaobutter abhelfen können, statt dessen wird aber anderes Fett, Provenceröl, Hammel- oder Rindstalg u. s. w. hinzugefügt. Dergleichen Chocolade wird namentlich im Sommer leicht ranzig; bei der Zubereitung mit Wasser giebt sie eine Emulsion, aus der sich bald Oeltröpfchen oder Fettperlen an der Oberfläche aussondern. Häufig wird die Cacaomasse durch Auspressen von dem grössten Theil des Fettes befreit; diese kommt dann pepulvert als Pulverchocolade, entölte Cacao u. s. w. im Handel vor.

Zu betrüglicher Vermehrung des Gewichts hat man sogar Zinnober, Mennige, Ocker und Ziegelsteinmehl in Chocolade gebracht. Solche schwere Substanzen setzen sich aus zubereiteter Chocolade bald ab und können dann leicht erkannt werden. Dies ist aber nicht der Fall mit den Cacaoschalen, wenn dieselben gar nicht abgesondert, sondern mit den Kernen zusammen präparirt worden sind, was sich bei genauer Untersuchung durch das Mikroskop erkennen lässt. *Wp.*

Chodnewit nannte Miller das dem Chiolith verwandte Mineral von Miask am Ural, welches anfänglich mit demselben verwechselt wurde, durch Chodnew's Analyse aber [1]) sich als verschieden zusammengesetzt ergab und der Formel $2\,NaF \,.\, Al_2F_3$ entspricht. Auch Rammelsberg's [2]) Untersuchung bestätigte die Verschiedenheit, die sich gleichfalls im specif. Gewichte = 3,003 bis 3,077 zeigt. Im Uebrigen verhält es sich wie Chiolith, über die Krystallgestalten ist nichts bekannt. *K.*

Cholacrol. Zersetzungsproduct der Choloïdinsäure (s. S. 1172 und 1188).

Cholalsäure [3]) (Strecker), Cholsäure von Demarçay und Anderen. Formel: $C_{48}H_{40}O_{10}$ oder $HO \,.\, C_{48}H_{39}O_9$. Sie entsteht aus Cholsäure und Choleïnsäure durch Einwirkung von Alkalien (oder bei der Fäulniss), wobei aus ersterer Säure Glycocoll, aus letzterer Taurin austritt:



$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}}$$

$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Choleïnsänre}} + 2\,HO = \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}} + \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin.}}$$

Man kann die Säure entweder unmittelbar aus gereinigter und entfärbter Ochsengalle darstellen, oder aus Cholsäure.

Versetzt man eine Lösung entfärbter Ochsengalle mit so viel Kalilauge, dass Alles beim Kochen gelöst bleibt, kocht und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser, so entweicht nur wenig Ammoniak, und nach zwölf- bis vierundzwanzigstündigem Kochen ist die Zersetzung vollendet. Man concentrirt hierauf die Flüssigkeit und lässt sie erkalten, wobei das entstandene cholalsaure Kali grössten Theils sich abscheidet. Man seiht durch Leinwand, löst den Rückstand in Wasser und übersättigt mit Salzsäure. Die Cholalsäure scheidet sich als weiche Masse ab, die nach kurzer Zeit erhärtet und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Sie ist meistens gefärbt und muss durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden.

Unmittelbar rein erhält man sie nach folgendem Verfahren: Man bringt Cholsäure zu einer kochend gesättigten Lösung von Barythydrat, die in einer mit Steigröhre versehenen Retorte enthalten ist, worin sie sich löst. Nach zwölfstündigem Kochen, wobei kein Niederschlag entsteht und ausser Spuren von Ammoniak (Methylamin?) kein flüchtiges Product auftritt, ist die Zersetzung vollendet. Man übersättigt mit Salzsäure, trennt den erhärteten Niederschlag von der Lösung, und krystallisirt ihn nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol um.

Die Säure krystallisirt beim Erkalten der kochend gesättigten alkoholischen Lösung in Formen des quadratischen Krystallsystems; bald sind es Combinationen quadratischer Pyramiden, deren Seiten-

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. T. III, p. 257. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 314.

[3]) Literatur: Demarçay, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 177; Annal. d. Pharm. Bd. XXVII, S. 270. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 130; Bd. LXVII, S. 2; Bd. LXX, S. 149; Pharm. Centralbl. 1848, S. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp für 1847 u. 1848 S. 902. — Hoppe, Archiv f. pathol. Anatom. Bd. XV, S. 126; Chem. Centralbl. 1859, S. 65.

kanten abgestumpft sind, bald quadratische Sphenoïde, deren Seitenkanten abgestumpft sind $\left(P;\ \infty P \infty;\ \frac{P}{2}\right)$; die Länge der Hauptachse ist 0,7946; die Neigung der Fächen an der quadratischen Pyramide in den Endkanten 116° 14′, in den Seitenkanten 96° 40′ (Kopp).

Die Krystalle sind glasglänzend, durchsichtig, leicht zerbrechlich; sie verwittern an der Luft und werden weiss und undurchsichtig. Bei 100° C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser (5 Aeq. oder 9,9 Proc.).

In einer anderen Modification erhält man die Säure, wenn sie unmittelbar aus ihren Salzen abgeschieden mit Aether zusammengebracht wird. Sie löst sich dann reichlich in Aether und scheidet sich beim langsamen Verdunsten in farblosen gerad-rhombischen Tafeln (Combination von P, ∞P, $\infty\bar{P}\infty$) ab, welche 2 Aeq. oder 4,2 Proc. Wasser enthalten; sie verwittern nicht an der Luft, verlieren bei 100° C. das Krystallwasser nur langsam und erst bei 130° C. vollständig.

Die Cholalsäure schmeckt bitter, mit etwas süssem Nachgeschmack; in Wasser ist sie nur wenig löslich (in 750 Thln. kochendem und 4000 Thln. kaltem Wasser), leichter in kaltem (in 21 Thln. 70procentigem Weingeist), reichlich in kochendem Weingeist. 1 Thl. der quadratisch krystallisirten Säure löst sich in 27 Thln. Aether.

Die Säure zeigt mit Schwefelsäure und etwas Zuckerlösung erwärmt die violett rothe Färbung wie Cholsäure.

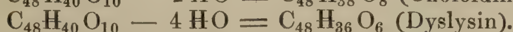
In ihren Lösungen wirkt sie circular-polarisirend; ihr specif. Drehungsvermögen ist + 24,6° für rothes und 27,7° für gelbes Licht (Hoppe).

Verwandlungen der Cholalsäure.

1) Durch Wärme. Die Säure verliert beim Erhitzen Wasser und verwandelt sich zuerst bei 200° C. in Choloïdinsäure, bei 290° bis 300° C. in Dyslysin.



$$C_{48}H_{40}O_{10} - 2\,HO = C_{48}H_{38}O_8 \text{ (Choloïdinsäure)}$$



$$C_{48}H_{40}O_{10} - 4\,HO = C_{48}H_{36}O_6 \text{ (Dyslysin).}$$

Erhitzt man die Cholalsäure rasch in einer Retorte, so destillirt sie fast vollständig über und es bleibt nur ein kleiner Rückstand. Das Destillat ist ein gelbes saures in Wasser unlösliches in Aether lösliches Oel, dessen Lösung in Alkalien mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge giebt.

2) Durch Salzsäure oder Schwefelsäure. Kocht man Cholalsäure mit starker Salzsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sie sich unter vorübergehender rother Färbung in eine harzartige Masse, die anfangs in der kochenden Flüssigkeit schmilzt, allmälig härter wird. Auch hierbei entsteht wie bei dem Erhitzen der Säure zuerst Choloïdinsäure, welche später in Dyslysin übergeht. Das Harz ist anfänglich in Ammoniak (oder Alkohol) löslich, und die Lösung giebt mit Chlorbarium einen amorphen Niederschlag. Das Endproduct löst sich in Ammoniak und Alkohol nicht auf.

3) Durch Salpetersäure. Cholalsäure, Choloïdinsäure und Dyslysin geben hierbei dieselben Producte, da erstere Säuren durch Salpetersäure zuerst in Dyslysin verwandelt werden. Die hierbei entstehenden Producte sind besonders von Redtenbacher[1]) genau unter-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 145; Pharm. Centralbl. 1846, S. 369.

sucht worden, der das aus fett- und schleimfreier Galle durch Kochen mit Salzsäure dargestellte Harz (wesentlich Choloïdinsäure und Dyslysin) anwendete. Schlieper[1]) nahm Cholalsäure, untersuchte jedoch nur einen Theil der Producte. Theyer und Schlosser[2]) endlich behandelten die ganze Galle mit Salpetersäure, untersuchten jedoch nur die dabei entstandene Choloïdansäure.

Uebergiesst man Cholalsäure (oder Choloïdinsäure) in einem Becherglas mit concentrirter Salpetersäure, so findet in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen eine stürmische Einwirkung statt, wobei die Masse unter Entwickelung rother Dämpfe sich aufbläht und ein gelbes weiches Harz sich bildet. Lässt man die Einwirkung in einer geräumigen Retorte weiter stattfinden, so geht beim Destilliren eine trübe Flüssigkeit über, die in der Ruhe ein schweres Oel abscheidet, während die nicht flüchtigen Producte in der Retorte bleiben.

Flüchtige Producte. Giesst man die wässerige Flüssigkeit von dem schweren Oel ab, neutralisirt sie grösstentheils mit kohlensaurem Natron und schüttelt sie mit Aether, so löst dieser fette Säuren auf, nach Redtenbacher bilden sich hier die meisten fetten Säuren von der Caprinsäure herab bis zur Essigsäure, namentlich ausser den erwähnten Caprylsäure, Valeriansäure und Buttersäure.

Das schwere Oel, von dem man die wässerige Flüssigkeit getrennt hat, ist wasserhell oder gelblich, von heftigem betäubenden Geruch, explodirt für sich erhitzt schon bei 100° C., ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol. Redtenbacher nennt es Nitracrol. Es ist, wie es scheint, ein Gemenge zweier Körper; behandelt man das Oel mit verdünnter Kalilauge, so erhält man eine gelbliche Lösung, während ein schweres Oel ungelöst zurückbleibt, das mit Wasser abgewaschen wird; Redtenbacher nennt es Cholacrol. Es riecht stechend, nicht betäubend, vielmehr etwas zimmtartig, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Bei 100° C. zersetzt es sich, zuweilen unter schwacher Verpuffung und mit Entwickelung rother Dämpfe, wobei nur wenig Rückstand bleibt. Redtenbacher giebt für diesen Körper die Formel $C_8H_5N_2O_{13}$, welche jedenfalls zu verwerfen ist. Nicht unwahrscheinlich möchte es sein, dass der Körper Chlor enthält, entweder von der unreinen Salpetersäure oder von der zur Darstellung der Choloïdinsäure aus der Galle verwendeten Salzsäure herrührend und den Chlorazolen (s. Bd. II, 2, S. 166) entsprechend ist. Die Formel $C_8H_5Cl(NO_4)_2$ entspricht genau dem gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. (Gefunden 26,1 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, berechnet 26,7 Kohlenstoff und 2,8 Wasserstoff.)

Die alkalische von dem Cholacrol abgegossene Lösung giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure gelbe dem Blutlaugensalz auch an Gestalt ähnliche Krystalle, die besonders durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser sehr glänzend und vollkommen ausgebildet werden. Die Krystalle, welche Redtenbacher nitrocholsaures Kali nennt, riechen eigenthümlich, schwach betäubend; sie zersetzen sich äusserst leicht; schon beim Trocknen an der Luft zerspringen sie, bei 100° C. verpuffen sie. Beim fortgesetzten Kochen mit Wasser geben sie salpetersaures Kali und andere Producte; mit verdünnter

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 375.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 243.

Schwefelsäure entwickeln sie rothe Dämpfe. Mit anderen Metallsalzen erhält man keinen Niederschlag.

Redtenbacher drückt die Zusammensetzung des Salzes (nach dem Trocknen zwischen Papier) durch die unwahrscheinliche Formel $KO.C_2HN_4O_9$ aus. Unter der Voraussetzung, dass der Stickstoffgehalt bei der einzigen relativen Stickstoffbestimmung zu hoch gefunden worden sei, stimmen die Resultate auch mit der Formel $KO.C_2H(NO_4)_3 = C_2H(NO_4)_3 + KO$, das ist Trinitroform (Schischkoff). In der That stimmen die Eigenschaften beider Körper nahe überein.

Ganz ähnliche Körper entstehen sehr häufig bei der Zersetzung organischer Körper mittelst concentrirter Salpetersäure; Gundelach und Strecker[1]) erhielten sie aus der Hyocholinsäure, Tilley[2]) aus Oenanthol.

Nicht flüchtige Producte. Die in der Retorte zurückgebliebene dickliche braungelbe Masse wird in ein Becherglas herausgegossen , wobei sie sich in zwei Schichten theilt. Obenauf schwimmt ein weicher krystallinischer Körper wie Schaum (Choloïdansäure), darunter ist eine gelbbraune stark sauer und bitter schmeckende Flüssigkeit, welche gewöhnlich einen harzartigen Körper, immer aber Oxalsäure und Cholesterinsäure enthält (s. unten).

Die Choloïdansäure wird durch einen mit Glaspulver verstopften Trichter abfiltrirt, mit wenig Wasser abgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich beim Erkalten in langen haarförmigen Prismen ab, welche, auf dem Filter gesammelt, zu einer asbestartigen Haut zusammenschrumpfen. Ihre Formel ist $C_{16}H_{12}O_7$, vielleicht richtiger $C_{32}H_{24}O_{14}$. Sie ist sehr leicht und locker, fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser schwer löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer. In Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Körnern. In Salpetersäure und in Salzsäure ist sie unverändert löslich; bei 100° C. verliert sie nicht an Gewicht, in höherer Temperatur schmilzt sie, schwärzt sich und entwickelt einen bitterlich sauren kratzenden Dampf, während ein verkohlter Rückstand bleibt. Angezündet brennt sie mit russender Flamme.

Die choloïdansauren Salze wurden noch nicht krystallisirt erhalten. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die schweren Metallsalze geben mit den Lösungen der Alkalisalze flockige Niederschläge, welche sich gut absetzen, beim Auswaschen mit Wasser aber zerlegt werden. Ein Silbersalz enthielt 53,3 Proc. Silberoxyd, ein anderes 48,6 Proc. Silberoxyd. Ein Bleisalz gab 46,1 Proc. Bleioxyd, womit obige Formel nicht übereinstimmt. Ein von Theyer und Schlosser dargestelltes Silbersalz hatte dagegen die Zusammensetzung $3AgO.C_{32}H_{21}O_{11}$.

Die von der Choloïdansäure getrennte Flüssigkeit enthält häufig einen harzartigen Körper in Salpetersäure gelöst, wie es scheint unvollständig oxydirte Choloïdinsäure, in sofern man um so weniger davon erhält, je anhaltender die Salpetersäure einwirkt. Er wird durch Zusatz von Wasser ausgefällt und abfiltrirt. Die Flüssigkeit enthält jetzt noch Oxalsäure und Cholesterinsäure gelöst, um sie zu trennen neutralisirt man mit Ammoniak und fällt durch salpetersaures Silberoxyd Oxalsäure und Cholesterinsäure aus, beim Kochen löst sich nur

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 226. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 105.

das cholesterinsaure Silberoxyd auf und scheidet sich beim Erkalten des Filtrates wieder ab.

Bei dieser Zerlegung tritt die Cholesterinsäure als Hauptproduct auf, in zweit grösster Menge entsteht Essigsäure, dann kommen Choloïdansäure und die übrigen fetten Säuren, in kleinster Menge die Nitrokörper. *A. S.*

Cholalsaure Salze. Die neutralen Salze der Cholalsäure enthalten 1 Aeq. Metall, $RO . C_{48}H_{39}O_9$. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und bleiben beim Verdampfen krystallinisch zurück. In concentrirten Lösungen von kohlensauren oder kaustischen Alkalien sind sie dagegen unlöslich. Die Erdalkalisalze sind weit weniger löslich in Wasser, die der schweren Metalle sind fast alle unlöslich. In Alkohol lösen sich dagegen alle bis jetzt untersuchten cholalsauren Salze auf, nicht in Aether. Eine verdünnte wässerige Lösung von cholalsaurem Kali (3 Proc. Salz enthaltend) fällt nicht die Barytsalze, giebt aber mit Chlorcalcium einen dicken kleisterartigen Niederschlag; mit Kupferlösung einen bläulich weissen, mit Manganoxydulsalzen einen weissen halbkrystallinischen Niederschlag. Die weissen Fällungen welche auf Zusatz von Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydulsalz und Silberlösung entstehen, lösen sich beim Kochen zum Theil auf.

Die cholalsauren Salze haben einen stark bittern, zugleich etwas süsslichen Geschmack; mit etwas Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, nehmen sie eine tief violette Farbe an.

Cholalsaures Ammoniumoxyd. Wird Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Cholalsäure geleitet, so scheiden sich auf Zusatz von Aether nadelförmige oder prismatische Krystalle aus. Die wässerige Lösung derselben verliert beim Stehen, schneller beim Erwärmen, Ammoniak. Bei längerem Kochen scheidet sich eine harzartige, nur wenig Ammoniak enthaltende Masse aus.

Cholalsaurer Baryt: $BaO . C_{48}H_{39}O_9$. Leitet man in die Lösung der Cholalsäure in überschüssigem Barytwasser Kohlensäure, kocht und dampft das Filtrat im Wasserbade ein, so scheidet sich das Barytsalz als oben warzenförmige, unten seideglänzende krystallinische Haut ab. Es löst sich in 23 Thln. kochendem und 30 Thln. kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Es wird durch lange fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung unter Abscheidung von Cholalsäure und kohlensaurem Baryt zersetzt; beim Kochen bildet sich unter Austreiben von Kohlensäure wieder cholalsaurer Baryt.

Cholalsaures Kali, $KO . C_{48}H_{39}O_9$. Neutralisirt man die alkoholische Lösung von Cholalsäure genau mit Kali und versetzt sie mit Aether, so fällt das Kalisalz in Krystallnadeln nieder. Es löst sich in Wasser und in Alkohol leicht auf, reagirt schwach alkalisch und scheidet sich beim Verdampfen krystallinisch ab.

Cholalsaurer Kalk, $CaO . C_{48}H_{39}O_9$. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit Chlorcalcium einen dicken molkigen Niederschlag, der auf Zusatz von Aether allmälig krystallinisch wird. Er ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in kochendem Wasser.

Cholalsaures Natron verhält sich wie das Kalisalz.

Cholalsaures Silberoxyd scheidet sich, wenn eine einprocentige Lösung des Barytsalzes mit Silberlösung vermischt wird, in weissen Flocken ab, die beim Kochen sich lösen und beim Erkalten wieder

krystallinisch herausfallen. In Alkohol ist es leicht löslich. Es schwärzt sich nach und nach bei 100° C. *(Fe.) A. S.*

Cholansäure nannte Berzelius [1]) eine aus älterer Galle abgeschiedene weisse amorphe Säure, die nach späteren Untersuchungen wesentlich mit der Choloïdinsäure [2]) übereinstimmt, wahrscheinlich noch andere Zersetzungsproducte beigemengt enthält.

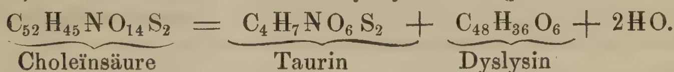
Choleïnsäure [3]), Taurocholsäure. Wahrscheinliche Formel: $HO . C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$ (Strecker). Sie bildet, in Verbindung mit Alkalien, den Hauptbestandtheil der Galle der meisten Thiere; in der Schlangengalle (*Boa*, *Python*) und Hundegalle kommt sie frei von Cholsäure vor, in der Galle von Fischen (*Pleuronectes*, *Gadus*, *Esox*, *Perca* u. a.), vom Schaaf, Fuchs, Wolf, Ziege, Huhn ist sie mit wenig Cholsäure, in der Ochsengalle mit einer grösseren Menge vermischt. Nach Cloëtta und Vulpian findet sie sich in den Nebennieren der Pflanzenfresser.

Die Choleïnsäure lässt sich aus den Gallen, in welchen sie frei von Cholsäure vorkommt, auf folgende Weise darstellen: Man verdünnt die Galle mit Wasser, versetzt mit einfach essigsaurem Bleioxyd und filtrirt von dem Niederschlag ab. Das Filtrat wird mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und wenig Ammoniak versetzt, der Niederschlag, welcher aus choleïnsaurem Bleioxyd besteht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man filtrirt die Lösung ab und verdunstet sie im Vacuum. Es hinterbleibt eine farblose amorphe Masse. Beim Kochen der Lösung trübt sie sich unter Abscheidung einer harzartigen halbflüssigen Masse (Choloïdinsäure?). Auch aus den cholsäurehaltigen Gallen kann man die Choleïnsäure fast rein darstellen, indem man zuerst die Cholsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd ausfällt, und aus dem Filtrat die Choleïnsäure durch Zusatz von mehr Bleiessig und Ammoniak niederschlägt (Heintz).

Die Choleïnsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Aether, sie schmeckt süss, mit etwas bitterem Nachgeschmack. Ihre Lösung wirkt polarisirend; ihr specifisches Drehungsvermögen ist $+ 24,9^0$ für rothes und $+ 25,3^0$ für gelbes Licht (Hoppe).

Mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Zuckerlösung erwärmt, färbt sie sich purpurviolett wie die Cholsäure.

Mit Säuren gekocht, spaltet sie sich in Taurin und Choloïdinsäure, welche letztere weiter in Dyslysin übergeht:



$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Choleïnsäure}} = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}} + \underbrace{C_{48}H_{36}O_6}_{\text{Dyslysin}} + 2HO.$$

Beim Kochen mit Alkalien, auch mit Barythydrat, zerlegt sie sich in ähnlicher Weise in Taurin und Cholalsäure (s. S. 1170).

Choleïnsaure Salze. Die neutralen Salze enthalten 1 Aeq. Metall, $RO . C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$; die Alkalisalze sind in Wasser leicht lös-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 66. — [2]) Ebend. Bd. XLVII, S. 14.

[3]) Literatur: Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 30; Bd. LXX, S. 169; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 960. — Lieberkühn u. Heintz, Lehrb. d. Zoochemie, S. 367. — Hoppe, Arch. f. pathol. Anat. Bd. XV, S. 126. — Cloëtta u. Vulpian, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. VII, S. 106.

lich, sowie auch in Alkohol, nicht in Aether, der sie aus der alkoholischen Lösung als pflasterartige Masse abscheidet, die sich beim Stehen in Krystalle verwandelt. Die wässerige Lösung der Alkalisalze schäumt wie Seifenwasser und scheidet auf Zusatz von Kalilauge das Gelöste ab; sie giebt mit Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren keinen Niederschlag, ebenso wenig mit einfach essigsaurem Bleioxyd. Basisch-essigsaures Bleioxyd scheidet weisse Flocken ab, die in kochendem Wasser, so wie in überschüssigem Bleiessig löslich sind; reichlicher wird der Niederschlag, wenn man noch Ammoniak zutropft. Eisenchlorid erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt keine Trübung, eben so wenig Quecksilberchlorid. Salpetersaures Quecksilberoxydul, sowie Zinnchlorür, geben weisse Flocken. Essigsaures Kupferoxyd, Kalk-, Baryt-, Strontian oder Magnesiasalz fällen die Lösung nicht.

Choleïnsaurer Baryt wird durch Auflösen der Choleïnsäure in Barytwasser, Eindampfen, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether als harzartige bald krystallinisch erstarrende Masse erhalten.

Choleïnsaures Bleioxyd. Der durch Bleiessig in einer Lösung von choleïnsauren Alkalien erzeugte Niederschlag enthält auf 52 Aeq. Kohlenstoff $2^1/_2$ Aeq. Blei.

Choleïnsaures Kali, $KO . C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$, ist in der Fischgalle neben wenig cholsaurem Natron enthalten. Um es rein darzustellen, fällt man diese Galle zuerst durch neutrales essigsaures Bleioxyd, das Filtrat dann durch basisch-essigsaures Bleioxyd und Ammoniak; der Niederschlag wird mit kohlensaurem Kali zerlegt und die Lösung mit starker Kalilauge versetzt, wodurch sich das Salz abscheidet. Zur weiteren Reinigung löst man es in absolutem Alkohol, leitet Kohlensäure ein, filtrirt vom abgeschiedenen kohlensauren Kali und fällt die Lösung durch Zusatz von Aether. Es bilden sich farblose wavellitartige Nadeln des Salzes.

Choleïnsaures Natron, $NaO . C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$, ist ein Hauptbestandtheil der Ochsengalle. Es lässt sich wie das Kalisalz darstellen, indem man es aus seiner Lösung durch Natronlauge fällt, und gleicht ihm in den Eigenschaften. *A. S.*

Cholepyrrhin hat man die braungrüne Modification des Gallenfarbstoffs genannt; seine chemische Natur ist noch sehr wenig aufgeklärt.

Cholesterilen, Cholesterilin, Zersetzungsproduct des Cholesterins mit Schwefelsäurehydrat (s. S. 1182).

Cholesterin, Cholsterin, Cholstearin (von χολή, die Galle), Gallenfett, Gallensteinfett. Von Gren[1]) (1788) in den Gallensteinen entdeckt. Man hat für diesen Körper ganz verschiedene Formeln angegeben, da bisher keine bestimmte Verbindungen dargestellt waren, und da sich aus den Zersetzungsproducten auch keine bestimmte Folgerung ziehen lässt. Die Analysen haben im Mittel 83,7 Kohlenstoff und 12,3 Wasserstoff gegeben, danach nehmen Meissner und Schwendler die Formel $C_{84}H_{72}O_3$, Heintz $C_{28}H_{24}O$, Zwenger $C_{81}H_{69}O_3$, Gerhardt $C_{52}H_{44}O_2$. Für letztere Formel sprechen

---

[1]) *Dissertatio* etc., *circa calculos*, Halle, 1788.

namentlich die neueren Versuche von Berthelot, der auch Verbindungen des Cholesterins mit Säuren dargestellt hat.

Das Cholesterin schliesst sich daher seiner Zusammensetzung nach weniger den Fetten an, mit denen es aber äusserlich grosse Aehnlichkeit hat; seinem Verhalten gegen Säuren nach hat man es mit Berthelot vielmehr als einen Alkohol, in der weiteren jetzt gebräuchlichen Bedeutung dieses Ausdrucks, zu nehmen. Danach wäre das Cholesterin nicht etwa wie das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten ($C_{84}H_{63} + 3HO$ oder $C_{81}H_{66} + 3HO$ oder $C_{52}H_{42} + 2HO$), wie manche Chemiker geneigt waren es anzusehen, sondern analog dem Alkohol als ein Oxydhydrat oder typisch als eine dem Wasser entsprechende Verbindung, und zwar haben wir dann die Gerhardt'sche Formel als die allen Zersetzungen entsprechende als richtig anzusehen, daher das Cholesterin dann $C_{52}H_{43}O . HO$ oder $\left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Das Cholesterin ist früher namentlich von Chevreul, später von Zwenger, Heintz u. A., seine Verbindungen sind zuletzt von Berthelot untersucht [1]).

Das Cholesterin ist bis jetzt nur im thierischen Organismus gefunden, im normalen Zustande in der Galle bei Menschen und Thieren, im Blut, im Hirnfett, im Eigelb (0,4 Proc. Gobley), in Karpfeneiern (0,2 Proc.), in Karpfenmilch (0,16 Proc.), in Nerven, es bildet gewöhnlich den Hauptbestandtheil der in der Gallenblase und den Gallengängen vorkommenden krankhaften Concretionen, der sogenannten Gallensteine (67 bis 83 Proc.), es ist ein Bestandtheil des Mekoniums und wahrscheinlich überhaupt der Faeces; es findet sich ferner nicht selten in feinen Blättchen suspendirt in hydropischen Flüssigkeiten der verschiedenartigsten Organe des Körpers, ganz besonders der Ovarien und Testikel, so wie es auch im Eiter und in verschiedenen Geschwülsten, namentlich dem Markschwamm, gefunden worden ist [2]).

---

[1]) Redtenbacher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 145; Pharm. Centralbl. 1846, S. 369. — Meissner u. Schwendler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 107; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 247; Chem. Centralbl. 1847, S. 23. — Zwenger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 5, u. Bd. LXIX, S. 347; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 446 u. Bd. XLVIII, S. 98; Pharm. Centralbl. 1848, S. 569 u. 1849, S. 321; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 921 u. 1849, S. 547. — Heintz, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIX, S. 524; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 366; Pharm. Centralbl. 1850, S. 577; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 574. — Moleschott, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 405; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 825. — Berthelot, Compt. rend. T. XLVII, p. 263; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 61; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 356; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 418. — Hoppe, Chem. Centralbl. 1859, S. 65; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 67.

[2]) Chevreul, Annal. de chim. [1.] T. XCV, p. 5; T. XCVI, p.166. — Lecanu, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 54; Journ. de pharm. T. XV, p. 1. — Boudet, Ibid. T. LII, p. 386. — Becquerel et Rudier, Gaz. méd. Nr. 47. — Couërbe, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI, p. 181. — Fremy, Ibid. [3.] T. II, p. 480. — Gobley, Journ. de pharm. [3.] T. XI, p. 409; T. XII, p. 5; T. XVII, p. 401; T. XVIII, p. 107; T. XIX, p. 406; T. XXI, p. 241. — Lassaigne, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 324; Pharm. Centralbl. 1847, S. 384. — Caventou, Journ. de pharm. T. XI, p. 462. — Hein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 47; Pharm. Centralbl. 1847, S. 919. — Marsson, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LVIII, S. 138; Pharm. Centralbl. 1849, S. 577. — Stahmer, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LIX, S. 159; Pharm. Centralbl. 1849, S. 923. — Müller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 361.

Man erhält das Cholesterin am besten aus Gallensteinen. Man zerreibt sie zu Pulver, kocht dasselbe mit Alkohol aus, zweckmässig unter Zusatz von etwas Kali, um beigemengte Fettsäure gelöst zu halten, und filtrirt siedend heiss. Beim Erkalten schiesst das Cholesterin in Blättern an. Man reinigt es durch Umkrystallisiren.

Um Cholesterin aus Gehirn darzustellen, extrahirt man dieses mit Aether, dampft ab und zieht den Rückstand mit stark alkalischem Weingeist in der Siedhitze aus; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich unreines Cholesterin aus, das man in Aether auflöst und durch Umkrystallisiren reinigt (Fremy).

In ähnlicher Weise kann es auch aus anderen Substanzen dargestellt werden: so aus Eigelb, Karpfenmilch u. a., indem man diese trocknet und das ätherische Extract derselben mit Alkohol auskocht; das Cholesterin krystallisirt beim Erkalten des Filtrats (Gobley).

Zuweilen kann man es mit Vortheil aus dem Weingeist erhalten, in welchem längere Zeit anatomische Hirn- und Nervenpräparate aufbewahrt worden sind. Haufig setzt diese Flüssigkeit schon beim Abkühlen bis zu 0° C. krystallisirtes Cholesterin ab.

Das Cholesterin bildet grosse sehr dünne perlmutterglänzende Krystallblätter. Unter dem Mikroskop bei kleinen Mengen erkennt man rhomboëdrische Tafeln. Es ist geschmack- und geruchlos und schwimmt auf Wasser, nach dem Schmelzen hat es ein specif. Gewicht von 1,03 (Hein). Es schmilzt bei 137° C. nach Chevreul, bei 145°C. nach Gobley, nach Hein sogar erst bei 169° bis 170° C.; es erstarrt wieder blättrig krystallinisch und wird dann beim Reiben elektrisch; ohne Luftzutritt ist es unverändert sublimirbar. An der Luft verbrennt es wie ein Fett. In Wasser ist es unlöslich, von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst. 9 Thle. siedender Alkohol von 0,84 specif. Gewicht lösen 1 Thl. Cholesterin auf; wasserfreier heisser Alkohol löst bedeutend mehr. 3,7 Thle. Aether von 15° C. lösen 1 Thl., und beim Siedepunkt 2,2 Thle. Cholesterin auf. Holzgeist verhält sich wie Alkohol. Auch in fetten Oelen ist es löslich. In Terpentinöl ist es wenig löslich. Die alkoholische Lösung von Cholesterin lenkt den polarisirten Lichtstrahl links ab; das specifische Drehungsvermögen ist für rothes Licht — 27,5°, für gelbes Licht — 34° (Hoppe).

Das Cholesterin krystallisirt in Verbindung mit Wasser, wenn eine gesättigte Lösung desselben in Aether mit dem halben Volumen Alkohol gemengt der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Es bilden sich grosse durchsichtige Krystalle in verschiedenartigen Prismen, die dem klinorhombischen System angehören; die Krystalle zeigen sich in der Richtung der Hauptasche zuweilen abnorm verlängert, zuweilen verkürzt. Sie werden beim Erwärmen milchweiss, undurchsichtig und perlmutterglänzend; vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, verlieren sie alles Wasser und zwar 2,9 Proc. nach Schwendler und Meissner, 5,2 Proc. nach Gmelin, 4,6 bis 5,7 Proc. nach Heintz. (Die Formel $C_{84}H_{72}O_3 + 3\,Aq.$ erfordert 4,3 Proc., die Formel $C_{52}H_{44}O_2 + 2\,Aq.$ 4,6 Proc., die Formel $C_{81}H_{69}O_3 + 2\,Aq.$ verlangt 3,0 Proc. Wasser.) Schon beim längeren Stehen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure können diese Krystalle in einigen Wochen alles Wasser verlieren.

Das Cholesterin lässt sich weder durch wässerige noch durch weingeistige Alkalien verseifen, es soll sich aber in Seifenlösung lösen oder

vielleicht nur sich darin emulsionsartig fein vertheilen, was sein Vorkommen in manchen thierischen Flüssigkeiten erklärt.

Das Cholesterin kann sich mit Säuren verbinden; nach Berthelot verhält es sich hier wie ein einatomiger Alkohol, indem es sich mit den Hydraten der einbasischen Säuren unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser verbindet.

Die Verbindungen des Cholesterins mit Säuren stellte Berthelot durch mehrstündiges Erhitzen des Gemenges in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. dar; das Product, ein zusammengesetzter Cholesterin-Aether nach Berthelot, lässt sich von den überschüssigen Säuren leicht durch Behandlung mit alkoholischer Lauge reinigen, von dem überschüssigen Cholesterin durch die grössere Löslichkeit desselben in kochendem Alkohol. Die Cholesterinverbindungen sind fest, in ihren äusseren Eigenschaften zwischen Wachs und Harz stehend, sie sind neutral, nicht in Wasser, die meisten selbst in kochendem Alkohol wenig löslich, beim Erhitzen zersetzen sie sich; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie orangegelb gefärbt; nach anhaltender Einwirkung zeigt sich auf Zusatz von Wasser und Jod zuweilen an einzelnen Punkten eine blaue ölige Färbung wie beim Cholesterin selbst. Durch wässerige Alkalien werden die Cholesterinverbindungen selbst beim Sieden nur sehr langsam zersetzt und erst nach acht- bis zehntägiger Einwirkung ist die Zerlegung vollständig.

Benzoësaures Cholesterin, $C_{66}H_{48}O_4 = C_{52}H_{43}O . C_{14}H_5O_3 . \left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, bildet sich durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen von Cholesterin mit Benzoësäure; die so erhaltene feste Masse wird mit einer Lösung von kohlensaurem Kali unter Zusatz von etwas kaustischem Kali zerrieben und dann mit Aether geschüttelt, bis die Lösung vollkommen neutral ist; man filtrirt dann, behandelt das Filtrat mit Thierkohle und lässt daraus den Aether verdampfen. Man behandelt dann den Rückstand mehrere Mal mit seinem acht- bis zehnfachen Gewicht kochendem Alkohol, der leicht das freie Cholesterin und etwas benzoësaures Kali löst, während das benzoësaure Cholesterin ungelöst bleibt, das man dann aus Aether umkrystallisirt. Es bildet dann kleine weisse leichte glimmerartige glänzende Blättchen; es schmilzt bei 125° bis 130° C.; in kleiner Menge vorsichtig für sich erhitzt, sublimirt es ohne Zersetzung und ohne Kohle zurückzulassen; in grösserer Menge erhitzt sublimirt daraus Benzoësäure. An der Luft erhitzt, entwickelt es einen eigenthümlichen nicht gerade angenehmen Geruch und brennt mit russender Flamme.

Buttersaures Cholesterin, $C_{60}H_{50}O_4 = C_{52}H_{43}O . C_8H_7O_3 = \left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wird in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung dargestellt, dann zuerst mit kohlensaurem Alkali und Aether von Buttersäure gereinigt, darauf mehrere Mal mit der drei- bis vierfachen Menge Alkohol ausgekocht, um das freie Cholesterin zu entfernen, wobei aber auch ein Theil der Verbindung sich löst.

Das buttersaure Cholesterin ist weiss, geruchlos, neutral, ziemlich leicht schmelzbar, doch lässt sich der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt nicht leicht bestimmen, weil die geschmolzene Masse halbweiss und durchsichtig wie ein Harz fast bis zur gewöhnlichen Temperatur bleibt; es löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Al-

kohol, ziemlich leicht in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich, wobei sich der Geruch nach Buttersäure zeigt.

Chlorwasserstoff-Cholesterin wird durch Erhitzen von Cholesterin mit kalt gesättigter wässeriger Salzsäure erhalten; durch Abwaschen mit Wasser, Schütteln der in Aether gelösten Masse mit gelöstem kohlensauren Kali und Abdampfen der ätherischen Lösung erhält man die Verbindung als ein neutrales durchscheinendes Harz, welches aber fortwährend Säure verliert.

Essigsaures Cholesterin, $C_{56} H_{46} O_4 = C_{52} H_{43} O . C_4 H_3 O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{52} H_{43} \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wird wie die vorigen Verbindungen dargestellt, ist aber schwierig von Cholesterin zu reinigen, weil es sich merklich in Alkohol löst.

Stearinsaures Cholesterin, $C_{88} H_{78} O_4 = C_{52} H_{43} O . C_{36} H_{35} O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{52} H_{43} \\ C_{36} H_{35} O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wird durch Erhitzen von 1 Thl. Cholesterin mit 4 bis 5 Thln. Stearinsäure dargestellt. Die wachsartige Masse wird dann mit Aether und etwas gelöschtem Kalk versetzt und darauf mit Aether ausgekocht, wobei sich die Verbindung und freies Cholesterin lösen. Nach dem Abdampfen wird das Fett mehrere Mal mit dem sechsfachen Alkohol ausgekocht, wobei reines stearinsaures Cholesterin zurückbleibt, das man aus Aether krystallisirt. Man erhält so kleine weisse Nadeln, die sich selbst in kochendem Alkohol kaum lösen, und auch in heissem Aether nur schwierig löslich sind; sie schmelzen bei 65°C. zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten ein wachsartiges Ansehen zeigt. Das stearinsaure Cholesterin wird durch trockene Destillation zersetzt, an der Luft erhitzt, zeigt sich ein eigenthümlicher Geruch, wonach es mit leuchtender Flamme verbrennt. Mit Kalkhydrat und Wasser zerlegt es sich erst bei fortgesetztem Erhitzen vollständig. Berthelot hält es für wahrscheinlich, dass stearinsaures Cholesterin im thierischen Körper vorkommt, vielleicht im normalen, vielleicht im pathologischen Zustande.

Zersetzungsproducte des Cholesterins. 1) Durch trockene Destillation. Wird die Substanz bis zum Siedpunkte des Quecksilbers vorsichtig erhitzt, so bilden sich weisse Dämpfe von unverändertem wasserfreiem Cholesterin, die sich an den kalten Theilen des Apparats zu einem lockeren Schnee verdichten. Bei stärkerem Erhitzen gehen neben Cholesterin Zersetzungsproducte über, die sich zu einem dickflüssigen Oel verdichten; das neutrale Destillat enthält etwas Cholesteron und andere nicht verseifbare Producte. Wird das Oel für sich destillirt, so erhält man einen leicht flüssigen bei etwa 140° C. siedenden Kohlenwasserstoff, der gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, dessen empirische Formel also $C_n H_n$ ist; der Werth von n ist nicht bestimmt. Bei 240°C. geht noch ein Kohlenwasserstoff über, vielleicht $C_{28} H_{22}$; aber diesem Körper ist etwas eines schwer zu trennenden sauerstoffhaltigen Oels beigemischt, welches sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption bräunt. Wird das ursprüngliche ölige Product der trockenen Destillation mit Wasser destillirt, so erhält man ein angenehm nach Geranium riechendes Oel.

Beim Ausziehen des nicht zu stark verkohlten schwarzen Rückstandes von der Destillation des Cholesterins mit Aether erhält man daraus durch Verdampfen desselben ein braunes sammetartiges Pulver,

welches sauerstofffrei ist, und auf 1 Aeq. Wasserstoff nahezu 3 Aeq. (2,9) Kohlenstoff enthält.

Werden die Dämpfe von Cholesterin durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, so bilden sich neben einem dickflüssigen braunschwarzen Körper Kohlenwasserstoffgase.

2) Lässt man einen Strom von trockenem Chlorgas auf trockenes zerriebenes Cholesterin einwirken, so erhitzt sich die Masse, wird gelb und dann braun, während sich reichlich Salzsäure entwickelt. Tritt aber das Chlor langsam zum kalt gehaltenen Cholesterin, so bleibt die Masse weiss und sintert nur zusammen, ist aber dann schwierig vollständig zu zersetzen. Hiezu ist es nöthig, geschmolzenes gepulvertes Cholesterin in eine grosse abzukühlende Flasche zu thun, in diese nur wenig Chlorgas treten und dann die Masse stehen zu lassen, bis die Farbe des Chlorgases verschwunden ist, darauf eine neue Menge Chlorgas in die Flasche zu leiten und so mehrere Tage fortzufahren, bis die immer wieder feingeriebene Masse zuletzt mit reinem Chlorgas in der Flasche in Berührung gebracht werden kann. Zeigt sich hier keine Einwirkung mehr, so muss die Masse durch einen Luftstrom von überschüssigem Chlor und Salzsäuregas gereinigt werden. Nach der Länge der Einwirkung enthält das Chlorcholesterin verschiedene Mengen Chlor; drei verschiedene Producte sind bis jetzt untersucht: $C_{84}H_{69}Cl_3O_3$, $C_{84}H_{63}Cl_9O_3$ und $C_{84}H_{60}Cl_{12}O_3$ oder, nach der Formel von Gerhardt, $C_{52}H_{42}Cl_2O_2$, $C_{52}H_{38}Cl_6O_2$ und $C_{52}H_{36}Cl_8O_2$ (oder letztere $C_{52}H_{37}Cl_7O_2$). Die letztere Verbindung ist ein lockeres weisses Pulver ohne Geruch und Geschmack; es wird vom Wasser nicht benetzt und nicht verändert, von kaltem absoluten Alkohol wird es schwierig, aber vollständig gelöst; in kaltem Weingeist von 78 Proc. löst es sich nicht, mit wässerigem oder reinem Weingeist erwärmt, schmilzt es zu einer Flüssigkeit an Farbe und Consistenz dem Eigelb ähnlich; beim stärkeren Erhitzen verdunkelt sich die Farbe. Warmer Aether löst es vollständig auf; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in Aether oder der kalt bereiteten Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich in durchscheinenden weissen amorphen Körnern ab. Durch eine kalte weingeistige Lösung von Kali oder Ammoniak erleidet es keine Veränderung; beim Erhitzen damit wird es braun. Das Chlorcholesterin klebt zwischen den Fingern harzähnlich zusammen; bei 60° C. schmilzt es zu einer gelblichen Masse, beim Erstarren ist es amorph.

3) Phosphorperchlorid wandelt das Cholesterin ziemlich leicht in eine braune Substanz um, aus welcher durch Auswaschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol Chlorcholesteryl $C_{52}H_{43}Cl$ in Nadeln erhalten wird, die sich schwer in Alkohol, leicht in Aether lösen, bei etwa 100° C. schmelzen, und dann violett bei auffallendem, gelblichgrün bei durchfallendem Licht aussehen; beim Erkalten wird die Masse wieder krystallinisch, von kochender Kalilauge wird sie nicht verändert (Planer[1]).

4) Das Brom wirkt ähnlich wie Chlor auf Cholesterin ein; durch Einwirkung eines Gemenges von Bromdampf und Luft bildet sich eine gelbliche lockere Verbindung unter Abscheidung von Bromwasserstoff.

5) Mässig verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Cholesterin ein; damit erwärmt, findet eine sehr heftige Reaction

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 25.

statt, und es bildet sich hierbei ein braungelber harziger Körper, der sich bei fortgesetzter Einwirkung in der Salpetersäure löst. Am besten wird die Operation in einer Retorte mit Vorlage vorgenommen; die übergegangene Salpetersäure giesst man zurück, so lange sich noch eine Einwirkung zeigt; zuletzt werden die flüchtigen Producte durch Destillation mit Wasser von den nicht flüchtigen getrennt. Die flüchtigen Producte sind hauptsächlich Essigsäure und flüchtige fette Säuren, letztere in geringer Menge. Der nicht flüchtige Rückstand enthält einen harzartigen Körper neben einer amorphen Säure der Cholesterinsäure (s. d. Art.), welche sich auch durch Oxydation von Choloïdinsäuren und anderen Körpern bildet. Nach Pelletier und Caventou soll sich hier auch eine krystallisirbare Cholesterinsäure bilden (s. Cholesterinsäure S. 1185).

6) Lässt man concentrirte Schwefelsäure in der Wärme auf Cholesterin einwirken, so wird es zerlegt unter Bildung fester Kohlenwasserstoffe, die aber leicht weiter zersetzt werden; es entsteht dann schweflige Säure und die Masse wird schwarz und pechartig. Eine langsamere Zersetzung erfolgt, wenn die Schwefelsäure zuerst mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt, dann in die 60° bis 70°C. warme Flüssigkeit Cholesterin gebracht und zu der Mischung darauf vorsichtig concentrirte Schwefelsäure gesetzt wird, bis die ganze Menge des Cholesterins nicht mehr krystallinisch, sondern weich zusammenhängend und dunkelroth ist. Die weiche Masse enthält hauptsächlich unzersetztes Cholesterin gemengt mit Kohlenwasserstoffen, aus dem Cholesterin durch Entziehung der Elemente des Wassers gebildet. Hierbei entwickelt sich weder schweflige Säure noch sonst ein Gas. Das Gemenge von Gallenfett und Schwefelsäure wird mit viel Wasser gemischt, die rothe Farbe der Säure verschwindet, die Masse färbt sich gelblich und quillt im Wasser auf; durch Auswaschen damit wird alle Säure entfernt; die saure Lösung ist farblos und enthält nur Spuren organischer Substanz gelöst.

Die nach dem Waschen mit Wasser zurückbleibende Masse enthält ausser Cholesterin drei einander ähnliche feste Kohlenwasserstoffe, die als a, b und c Cholesterilin durch Auskochen mit Aether getrennt werden. Dabei bleibt a Cholesterilin, richtiger Cholesterilen ($C_{32}H_{26}$ oder $C_{28}H_{23}$ oder $C_{52}H_{42}$; s. unten), ungelöst zurück, es bildet eine erdige weissliche, beim Befeuchten gelblich werdende Masse, welche geruch- und geschmacklos und leichter als Wasser ist; sie löst sich nicht darin und kaum in Alkohol; kochender Aether löst eine geringe Menge, so aber, dass es doch aus der Lösung krystallisirt; leichter löst es sich in ätherischen Oelen, besonders in der Wärme; aus der Lösung in Terpentinöl krystallisirt es in weissen schwach glänzenden Nadeln; eine siedend gesättigte Lösung von Terpentinöl gesteht beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei. Das a Cholesterilin schmilzt bei ungefähr 240° C., zersetzt sich aber auch schon bei dieser Temperatur, so dass es selten und nur bei kleinen Mengen durch schnelles Erhitzen gelingt, dasselbe ohne Zersetzung zu schmelzen; es wird dabei gelb und giebt nach dem Erkalten eine gelblich gefärbte durchsichtige amorphe und spröde Masse.

Das a Cholesterilin wird von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt; beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird es ziemlich leicht unter Aufblähen zu einer schäumigen Masse zersetzt,

bei fortgesetzter Einwirkung scheint sich Cholesterinsäure zu bilden. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kohlenwasserstoff zu einer röthlichen weichen harzartigen Masse, aus welcher Aether oder Wasser einen Theil des Cholesterins unverändert abscheidet, wenn die Säure nicht zu lange einwirkte.

Die nach dem Behandeln des Gemenges von Schwefelsäure mit Cholesterin in heissem Aether erhaltene Lösung enthält etwas unverändertes Cholesterin, ein wenig a Cholesterilin, hauptsächlich b und c Cholesterilin; die ätherische Lösung wird mit Alkohol gemischt, wobei die drei Kohlenwasserstoffe niederfallen, während Cholesterin gelöst bleibt. Die Kohlenwasserstoffe werden nochmals in Aether gelöst, und diese Lösung wird dem freiwilligen Verdampfen in einem schmalen hohen Gefässe überlassen; zuerst scheidet sich das b Cholesterilin krystallinisch aus, erst später schlägt sich c Cholesterilin als eine harzartige Masse nieder.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte b Cholesterilin ($C_{22}H_{18}$; oder $C_{28}H_{23}$ oder $C_{52}H_{42}$) bildet weisse glänzende geruch- und geschmacklose Blättchen, zuweilen Nadeln, ist leichter als Wasser und darin unlöslich; Alkohol löst nur Spuren, und auch Aether löst es selbst in der Wärme schwer; dagegen löst es sich leicht in ätherischen Oelen. Bei 255°C. schmilzt es; die farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden strahlig krystallinischen Masse. Wird das b Cholesterilin längere Zeit im Schmelzen erhalten, so zersetzt es sich, färbt sich gelb und krystallisirt nicht mehr beim Erkalten. Gegen Säuren verhält sich das b Cholesterilin ganz wie der a Kohlenwasserstoff, nur ist die Lösung des ersteren in concentrirter Schwefelsäure in reflectirtem Lichte mehr smaragdgrün und später dunkelgrün, im durchfallenden Lichte rothbraun, während a Cholesterilin mit Schwefelsäure mehr eine schmutzig grüne und dunkelbraune Lösung giebt.

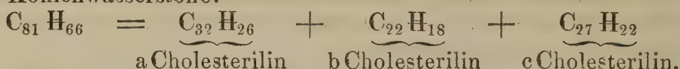
Das c Cholesterilin ($C_{27}H_{22}$ oder $C_{28}H_{23}$ oder $C_{52}H_{42}$ s. unten), welches aus der ätherischen Lösung nach der Krystallisation von b Cholesterilin sich als eine gelbe harzartige Masse niedergeschlagen hat, wird durch Auflösen in kaltem Aether und Fällen mit Alkohol gereinigt. Es bildet so ein schwach gelbliches fast weisses amorphes Pulver; beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten ätherischen Lösung erhält man dasselbe als harzartige Masse. Es ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser; löst sich nicht darin, auch schwierig in Alkohol, dagegen leicht in Aether, in ätherischen und fetten Oelen; schmilzt bei 127°C.; beim Erkalten bildet es eine durchsichtige spröde Masse; bei höherer Temperatur wird es zersetzt; unter Zurücklassung von wenig Kohle destillirt dabei ein aromatisch riechendes ätherisches Oel über. Der Kohlenwasserstoff verhält sich gegen Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure ähnlich wie das a und b Cholesterilin.

Was nun die Zusammensetzung dieser drei Kohlenwasserstoffe betrifft, so hat Zwenger gefunden in Mittel von je zwei Analysen:

	gefunden			berechnet		
	a Ch.	b Ch.	c Ch.	a Ch.	b Ch.	c Ch.
Kohlenstoff	88,05	88,2	87,9	88,07	88,0	88,04
Wasserstoff	12,09	12,1	12,0	11,93	12,0	11,96.

Von der Formel des Cholesterins, $C_{81}H_{69}O_3$, ausgehend, und das Gallenfett als ein Hydrat, $C_{81}H_{66} + 3HO$, betrachtend, weil es durch Einwirkung nicht ganz concentrirter Schwefelsäure (45 Proc. Wasser-

gehalt) gerade auf in Wasser und Kohlenwasserstoff zerfällt, nimmt Zwenger an, dieses Fett zerfalle durch Entziehung des Wassers in drei Kohlenwasserstoffe:



$$C_{81}H_{66} = \underbrace{C_{32}H_{26}}_{\text{a Cholesterilin}} + \underbrace{C_{22}H_{18}}_{\text{b Cholesterilin}} + \underbrace{C_{27}H_{22}}_{\text{c Cholesterilin.}}$$

Die Differenzen für die gefundene Menge Kohlenstoff und Wasserstoff bei den drei Kohlenwasserstoffen ist so gering, dass man ohne Anstand dieselben als isomer annehmen kann, und zwar kann man sie dann je nach der Formel des Cholesterins ($C_{84}H_{72}O_3$ oder $C_{81}H_{69}O_3$) diesen Kohlenwasserstoff als $C_{28}H_{23}$ (oder $C_{84}H_{69}$), oder $C_{27}H_{22}$ (oder $C_{81}H_{66}$) ansehen; nimmt man das Cholesterin als wahrscheinlich $C_{52}H_{44}O_2$, so wäre das Cholesterilen dann $C_{52}H_{42}$, die Rechnung giebt für diese drei Formeln folgende Zusammensetzung:

	$C_{28}H_{23}$	$C_{27}H_{22}$	$C_{52}H_{42}$
Kohlenstoff . . .	87,96 . . .	88,04 . . .	88,13
Wasserstoff . . .	12,04 . . .	11,96 . . .	11,87.

Man sieht dass die Elementaranalyse allein hier auch nicht mit einiger Sicherheit entscheiden kann, welche der Formeln die richtige ist.

Wenn Gallenfett mit wasserhaltender Schwefelsäure (1 Volumen Wasser mit 2 bis 5 Volumen Säure) zusammengebracht wird, so zeigt sich eine eigenthümliche Färbung je nach dem Wassergehalt lila bis karminroth oder braunroth, zugleich verschwindet die Krystallform und die Masse zeigt unter dem Mikroskop mehr die Gestalt eines Fetttropfens[1]). Diese Reaction kann zur Erkennung geringer Mengen von Cholesterin dienen.

7) Eisenchlorid mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure gemischt (1 Vol. mässig concentrirter Eisenlösung mit 2 bis 3 Vol. Säure), färbt das Cholesterin, selbst sehr kleine Mengen desselben, in der Wärme sehr deutlich, so dass man dadurch das Gallenfett leicht erkennen kann. Man zerreibt etwas desselben mit einem Tropfen der Säure, erwärmt damit und verdampft bei Anwendung von Salzsäure bei gelinder Wärme zur Trockne; die Masse wird dann violett, zuerst mehr röthlich, später mehr blau, bei stärkerem Erhitzen missfarbig. Bei Anwendung von Schwefelsäure erhitzt man vorsichtiger, die Mischung wird dann zuerst roth, darauf violett, und verkohlt endlich.

Salpetersäure und Phosphorsäure mit Eisenchlorid zeigen die beschriebene Reaction nicht (Schiff[2]).

8) Phosphorsäure zerlegt das Cholesterin in ganz gleicher Weise wie Schwefelsäure; es wird Wasser entzogen und mehrere Kohlenwasserstoffe abgeschieden; Zwenger hat diese Kohlenwasserstoffe dargestellt und a und b Cholesteron genannt. a Cholesteron enthält im Mittel (nach drei gut übereinstimmenden Analysen) 87,7 Kohlenstoff auf 12,1 Wasserstoff; das gleiche Resultat gab b Cholesteron. Diese Kohlenwasserstoffe sind also mit einander isomer, sie haben aber auch offenbar die gleiche Zusammensetzung wie die durch Schwefelsäure entstandenen Cholesteriline und sind wie diese einfach durch Wasserentziehung entstanden; die Formel der Cholesterone ist also auch entweder $C_{28}H_{23}$ oder $C_{27}H_{22}$, oder wahrscheinlicher $C_{52}H_{42}$.

Wird ein Theil Cholesterin mit 6 bis 8 Thln. starker Phosphor-

---

[1]) Moleschott, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 405. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 313; Chem. Centralbl. 1860, S. 1006.

säure (von etwa 60 Proc Wassergehalt) bis auf etwa 137°C. erhitzt, so schmilzt das Cholesterin und wird schnell zersetzt; fährt man zu lange mit dem Erhitzen fort, so bilden sich secundäre Zersetzungsproducte. Es darf daher die Temperatur nicht über den Schmelzpunkt erhöht und das Erwärmen nicht zu lange fortgesetzt werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser verdünnt und ausgewaschen; die Phosphorsäure enthält nur Spuren organischer Substanz in Lösung und das Cholesterin ist in eine schmutzig weisse knetbare Masse verwandelt. Diese Masse wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, dabei löst sich zuerst noch etwas Phosphorsäure neben wenig aCholesteron, die erste Lösung giebt dasselbe daher weniger rein; aus den späteren Lösungen krystallisirt es reiner. Der mit Weingeist ausgekochte und darin unlösliche Rückstand wird mit Aether behandelt, aus welcher Lösung beim Erkalten und Verdunsten bCholesteron sich ausscheidet. Ausser diesen beiden Producten bildet sich noch ein harzartiger Körper, der theils im Alkohol, theils im Aether gelöst bleibt; die Menge dieses Körpers, der zuweilen farblos und durchsichtig erhalten wird, ist meistens gering; er bildet sich in grösserer Menge, wenn das Cholesterin mit der Phosphorsäure zu lange oder zu stark erhitzt wurde. — Das aCholesteron bildet sich stets in vorwaltender Menge; es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; krystallisirt in rhombischen farblosen durchsichtigen stark glänzenden Säulen, die oft bis zu einem halben Zoll lang sind; sie haben weder Geschmack noch Geruch, lösen sich nicht in Wasser, in Weingeist um so leichter, je stärker er ist; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt das Cholesteron in grosser Menge; in Aether, in ätherischen und fetten Oelen ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 68°C., siedet bei höherer Temperatur und destillirt fast unverändert über; das ölige Destillat erstarrt krystallinisch. Es lässt sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure wirken ganz ähnlich auf diesen Kohlenwasserstoff wie auf Cholesterilin.

Das aus Aether krystallisirte bCholesteron bildet weisse seideglänzende Nadeln, die in einander verfilzt sind; sie sind ohne Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, lösen sich nicht darin, kaum im Weingeist, und selbst schwer in kaltem Aether, leichter in der Wärme; eine siedend gesättigte ätherische Lösung bildet beim Erkalten eine gallertartige sehr voluminöse Masse, die beim Auspressen und Trocknen bedeutend zusammenschrumpft. Das bCholesteron löst sich leicht in ätherischen und fetten Oelen, schmilzt bei 175°C. und unterscheidet sich dadurch von dem bei 255°C. schmelzenden Cholesterilin, mit welchem es sonst grosse Aehnlichkeit hat. Nach dem Erkalten erstarrt es krystallinisch; bei höherer Temperatur destillirt, wird es grösstentheils zersetzt; es brennt mit russender Flamme. Die Einwirkung von Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure ist die gleiche wie bei den anderen Kohlenwasserstoffen.

9) Durch Kalihydrat. Das Cholesterin wird durch Kalihydrat erst beim Schmelzen damit zersetzt; wird es mit Kali-Kalk auf 250°C. erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoff und es bleibt im Rückstand eine fette unkrystallisirbare kaum in Alkohol lösliche Substanz (Gerhardt).

Fe.

Cholesterinsäure, von Redtenbacher[1]) als Oxydations-

[1]) Redtenbacher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 162.

product des reinen Cholesterins so wie der Choloidinsäure mit Salpetersäure erhalten; sie bildet sich auch beim Kochen von Cholsäure [1]) oder Hyocholinsäure [2]) mit Salpetersäure. Formel: $C_8H_5O_5$, oder $2HO.C_{16}H_8O_8$; in wasserfreiem Zustande ist die Säure isomer oder polymer mit Pyrogallussäure, $C_{12}H_6O_6$ (nach Campbell $C_8H_4O_4$).

Zur Darstellung von Cholesterinsäure aus Gallenfett wird dieses mit mässig starker Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage erhitzt; man giesst das Destillat zurück, so lange sich noch Einwirkung zeigt, und kocht den Rückstand nach Zusatz von Wasser, um alle flüchtigen Stoffe zu entfernen; nach neuem Zusatz von Wasser scheidet sich in der Kälte ein Weichharz ab, während das Filtrat beim Eindampfen Cholesterinsäure giebt.

Beim Kochen von Choloidinsäure (s. S. 1173 u. 1188) bleibt nach Entfernung der flüchtigen Bestandtheile ein Gemenge von Cholesterinsäure mit Oxalsäure, Salpetersäure und Harz zurück. Dieselben Producte liefert Hyocholinsäure. Das Harz wird durch Abdampfen und Auflösen in Wasser abgeschieden, das Filtrat mit salpetersaurem Silber gefällt und kochend filtrirt, wo sich beim Erkalten cholesterinsaures Silber abscheidet, das mit Schwefelwasserstoff zersetzt die freie Säure giebt.

Oder die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Weingeist versetzt, das Filtrat mit Chlorcalcium gefällt und mit Weingeist versetzt; der gallertartige Niederschlag, cholesterinsaurer Kalk, wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt; die wässerige Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Cholsäure bildet beim Kochen mit Salpetersäure Cholesterinsäure, aber weder flüchtige Säuren noch Oxalsäure; durch Abdampfen der Masse im Wasserbade, Auflösen in Wasser und Wiederholen dieser Operationen, bis die Masse sich klar löst, erhält man reine Cholesterinsäure.

Die harzfreie wässerige Lösung der Säure wird abgedampft, wobei dann Cholesterinsäure als eine gelbliche gummiartige Masse zurückbleibt. Die Säure ist hellgelb, dem Kirschengummi ähnlich; sie schmeckt sauer, herbe und bitter, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird weich; sie löst sich leicht in Wasser, in Alkohol und in wässerigen Säuren, die Lösung ist gelblich. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt sie mit russender Flamme, in einer geschlossenen Röhre erhitzt wird sie zerlegt unter Bildung eines braunen stechenden Dampfes und unter Zurücklassung von Kohle.

Die Cholesterinsäure verbindet sich mit den Alkalien und Erdalkalien zu löslichen nicht krystallisirbaren Salzen, welche die Metallsalze meistens gelblich fällen.

Cholesterinsaurer Kalk, $2CaO.C_{16}H_8O_8$ (?), ist ein in kaltem Wasser lösliches Salz, welches beim Kochen und durch Weingeist als rostbraune gallertartige Masse gefällt wird.

Cholesterinsaures Silberoxyd, $2AgO.C_{16}H_8O_8$, bildet beim Fällen gelbliche Flocken, die sich in kochendem Wasser mit etwas salpetersaurem Ammoniak lösen und aus dem Filtrat in gelben körnigen Krystallkrusten abscheiden.

Die Cholesterinsäure von Pellétier und Caventou ist eine

---

[1]) Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 385.
[2]) Gundelach u. Strecker, Ebendas. Bd. LXII, S. 226.

von der vorstehenden verschiedene Säure, welche entstehen soll, wenn Cholesterin so lange mit mässig starker Salpetersäure gekocht wird, als noch Einwirkung erfolgt. Beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser setzt die saure Flüssigkeit die Säure in Krystallen ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Sie bildet feine sehr blassgelbe fast farblose Prismen, ist fast ohne Geschmack, schwimmt auf Wasser und schmilzt bei 58° C. Bei der Destillation wird sie zerstört. In Wasser ist sie wenig löslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Mit den Basen bildet sie gelbbraun- oder rothgefärbte Salze; danach kann man vermuthen, dass sie Untersalpetersäure enthält, doch ist nicht bestimmt nachgewiesen, ob sie Stickstoff enthält. Pellétier und Caventou schliessen, dass die Säure keinen Stickstoff enthalte, weil sie bei der trockenen Destillation kein Ammoniak gab [1]).

Andere Chemiker haben diese krystallisirbare Säure nicht darstellen können; Redtenbacher vermuthet, dass Pellétier und Caventou unreines Cholesterin anwandten. *Fe.*

Cholesteron, Zersetzungzproduct des Cholesterins (s. S. 1184).

Cholestrophan, syn. Nitrotheïn. Zersetzungsproduct des Caffeïns mittelst Salpetersäure, äusserlich dem Cholesterin ähnlich, daher der Name (s. unter Caffeïn, Bd. II, 2, S. 644). Strecker [2]) hat diesen Körper auch aus der Parabansäure unmittelbar dargestellt, indem er parabansaures Silberoxyd mit Jodmethyl auf 100° C. erhitzte.

Cholinsäure nannte Berzelius [3]) eine aus Ochsengalle durch Säuren entstehende harzartige Säure, unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Zersetzungsproducte. Der Name Cholinsäure ist auch als identisch mit Cholalsäure (Cholsäure von Demarçay) genommen [4]).

Choloïdansäure. Nicht flüchtiges Zersetzungsproduct der Choloïdinsäure durch Salpetersäure (s. d. Bd. S. 1173 und 1188).

Choloïdinsäure [5]). Formel; $C_{48}H_{39}O_9$, wahrscheinlicher $C_{48}H_{38}O_8$. Demarçay nannte so die beim längeren Kochen der Ochsengalle mit Salzsäure sich abscheidende harzartige Säure (Cholsäure und Choleïnsäure) Sie bildet sich auch beim Erhitzen der Cholalsäure auf 200° C., oder beim Kochen derselben mit Salzsäure, ferner aus Dyslysin durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

Nach Demarçay kocht man die durch Auflösen eingetrockneter Galle in Alkohol und Fällen mit Aether erhaltene Mischung von cholsauren und choleïnsauren Salzen einige Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure, wäscht das Ungelöste einigemal mit warmem Wasser ab, löst den Rückstand in wenig Alkohol und fällt durch Aether. Der Niederschlag wird mit Aether abgewaschen und getrocknet.

Da übrigens die Cholsäure durch Säuren erst in Cholonsäure und diese beim Kochen mit Säuren nur schwierig in Choloïdinsäure über-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VI, p. 401. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 175. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 50. — [4]) Ebend. Bd. XLVII, S. 10. — [5]) Demarçay, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 177. — Theyer u. Schlosser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 236. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 22.

geht, letztere aber unter denselben Umständen weiter in Dyslysin sich verändert, so möchte es kaum möglich sein, auf die angegebene Weise reine Choloïdinsäure zu erhalten. Die analytischen Resultate von Demarçay deuten auch eine Beimengung von Cholonsäure an. Besser ist es daher, aus der Galle erst durch Kochen mit Alkalien Cholalsäure darzustellen, und diese durch anhaltende Behandlung mit Salzsäure in Choloïdinsäure zu verwandeln. Von beigemengtem Dyslysin wird sie durch Behandlung mit Aether befreit. Auch durch anhaltendes Erhitzen von Cholalsäure suf 200^{0}C. lässt sich diese in Choloïdinsäure verwandeln. Von unveränderter Cholalsäure trennt man sie durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Chlorbarium. Der Niederschlag wird durch Salzsäure von Baryt befreit.

Die Choloïdinsäure ist farblos (meistens gelblich gefärbt), amorph; in der Kälte hart und spröde, in kochendem Wasser erweichend, ohne sich zu lösen. In trockenem Zustande schmilzt sie erst über 150^{0}C. In Alkohol ist sie leicht löslich, wenig in Aether. Durch Wasser wird die alkoholische Lösung milchig getrübt, und die Choloïdinsäure scheidet sich langsam aber vollständig in harzartigen Massen ab.

Die Verwandlungen der Choloïdinsäure durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure stimmen mit denen der Cholalsäure überein. Beim anhaltenden Kochen mit den ersteren Säuren geht sie in Dyslysin (s. unten) über, indem Wasser austritt. Durch Salpetersäure wird sie leicht angegriffen, indem sie als flüchtige Producte flüchtige fette Säuren, Cholacrol und Nitrocholsäure, als nicht flüchtige Producte Choloïdansäure, Cholesterinsäure und Oxalsäure liefert, wie in dem Art. Cholalsäure (S. 1172) näher beschrieben.

Anhang.

Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$ (Strecker). Dieser neutrale Körper, welcher aus Choloïdinsäure oder Cholalsäure, unter Austreten von Wasser entsteht, wurde von Berzelius entdeckt. Es bildet sich neben Wasser sowohl beim längeren Erhitzen der genannten Säuren auf 300^0 C., als bei fortgesetzter Behandlung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure:

$$\underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}} = \underbrace{C_{48}H_{36}O_6}_{\text{Dyslysin}} + 4\,HO.$$

Zur Darstellung desselben wendet man am einfachsten die von Fetten und Farbstoffen befreite Ochsengalle an, kocht sie mit starker Salzsäure 12 bis 24 Stunden lang, wäscht die abgeschiedene harte und zerreibliche harzartige Masse erst mit Wasser aus, kocht sie dann wiederholt mit Weingeist um etwa beigemengte Choloïdinsäure zu entfernen und löst den Rückstand endlich in Aether auf, der es beim Verdunsten weissgelb oder bräunlich gefärbt hinterlässt. Reiner, namentlich weniger gefärbt wird es durch Fällen der ätherischen Lösung mit absolutem Alkohol erhalten.

Es ist eine im reinen Zustande ohne Zweifel farblose, gewöhnlich gelblich gefärbte amorphe Substanz, die beim Erhitzen über 140^0 C. schmilzt. Es ist in Wasser, Säuren, Kalilauge sowie in Weingeist unlöslich (daher die Benennung), löst sich aber in Aether auf. Durch alkoholische Kalilauge, sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Choloïdinsäure verwandelt. *A. S.*

Choloïdinsaure Salze: $RO.C_{48}H_{37}O_7$. Die Choloïdin-

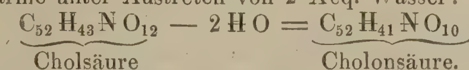
säure ist eine schwache Säure, welche nur mit den Alkalien in Wasser lösliche Salze bildet, die auf Zusatz von Salmiak, kohlensaurem oder kaustischem Alkali gefällt werden; mit den Erdalkalien und schweren Metallen bildet sie in Wasser unlösliche Salze; alle bis jetzt untersuchten Salze sind dagegen in Alkohol löslich. Sie haben einen rein bitteren Geschmack, ohne süssen Beigeschmack wie die cholsauren Salze. Schon die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze Choloïdinsäure ab. Die Choloïdinsäure treibt dagegen beim Kochen mit kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus.

Choloïdinsaurer Baryt, $BaO . C_{48} H_{37} O_7 + 2 HO$ (bei 120° C. getrocknet). Fällt man die alkoholische Lösung der Säure mit Barytwasser, löst den Niederschlag in Alkohol auf und verdampft, so hinterbleibt er als amorphe Masse. Es ist nicht untersucht, ob er bei höherer Temperatur Wasser verliert.

Choloïdinsaures Bleioxyd, basisches, $2 (PbO . C_{48} H_{37} O_7) + PbO + 2 HO$ (bei 120° C. getrocknet). Es wurde durch Fällen von choloïdinsaurem Kali mit Bleiessig als weisser, in kochendem Alkohol löslicher Niederschlag erhalten (Theyer und Schlosser).

Das von Theyer und Schlosser durch Fällen von choloïdinsaurem Ammoniak mit Silberlösung dargestellte Silbersalz, ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich beim Trocknen stark färbt, entspricht in seiner Zusammensetzung keiner einfachen Formel. *A. S.*

Cholonsäure[1]. Zersetzungsproduct der Cholsäure. Formel: $C_{52} H_{41} N O_{10}$, oder $HO . C_{52} H_{40} N O_9$ (Strecker). Die Cholonsäure ist der Hyocholsäure, $C_{54} H_{43} N O_{10}$, homolog und in vielen Beziehungen ähnlich. Sie entsteht aus Cholsäure durch Einwirkung von Säuren oder Wärme unter Austreten von 2 Aeq. Wasser:



$$\underbrace{C_{52} H_{43} N O_{12}}_{\text{Cholsäure}} - 2 HO = \underbrace{C_{52} H_{41} N O_{10}}_{\text{Cholonsäure.}}$$

Zu ihrer Darstellung löst man Cholsäure in ziemlich concentrirter Salzsäure auf und erhitzt zum Kochen, wobei die Lösung sich nach wenigen Augenblicken trübt und harzartige Tropfen von Cholonsäure abscheidet. Zur Reinigung löst man sie in wässerigem Ammoniak, fällt durch Chlorbarium und zerlegt den unlöslich abgeschiedenen cholonsauren Baryt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure.

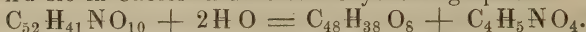
Mulder erhielt die Cholonsäure durch Zersetzen des in Wasser vertheilten Bleizuckerniederschlags aus Ochsengalle mittelst Schwefelwasserstoff, wobei er die Cholsäure erst durch kochendes Wasser auszog, den Rückstand mit Alkohol behandelte und durch Wasser fällte. Der Bleiniederschlag enthält zwar nur Cholsäure; bei der Zerlegung desselben mittelst Schwefelwasserstoffs wird jedoch neben Cholsäure auch Salzsäure frei (aus dem darin enthaltenen Chlorblei), welche beim Kochen die Cholsäure in Cholonsäure verwandelt. Die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte Cholonsäure wird mit Barytwasser bei gelinder Wärme behandelt, um die Paracholsäure auszuziehen und der zurückbleibende cholonsaure Baryt mit Salzsäure zersetzt.

Die Cholonsäure wird in durchscheinenden stark glänzenden Na-

---

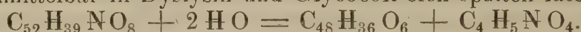
[1] Strecker, Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. LXVII, S. 20. — Mulder, Scheikundig onderzoek. 5de deel, p. 51; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 906.

deln, oder amorph als eine farblose harzartige Masse erhalten, die in kochendem Wasser erweicht. In Wasser ist sie nicht löslich, leicht in Alkohol, nur wenig in Aether. Bei länger fortgesetztem Kochen mit Säuren wird sie in Choloïdinsäure und Glycocoll gespalten:



$$C_{52}H_{41}NO_{10} + 2HO = C_{48}H_{38}O_8 + C_4H_5NO_4.$$

Strecker erhielt nach etwas längerem Kochen von Cholsäure mit Säuren einen amorphen harzartigen Körper, dessen Analyse zu der Formel $C_{52}H_{39}NO_8 = C_{52}H_{41}NO_{10} - 2HO$ führte. Dieser Körper, welcher nur schwach saure Eigenschaften zeigte und mit geringen und wechselnden Mengen von Baryt vereinigt werden konnte, würde unmittelbar in Dyslysin und Glycocoll sich spalten lassen:



$$C_{52}H_{39}NO_8 + 2HO = C_{48}H_{36}O_6 + C_4H_5NO_4.$$

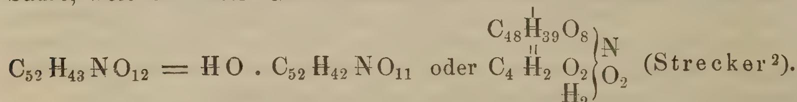
Mit den Alkalien bildet die Cholonsäure in Wasser lösliche Salze, die jedoch durch Salzlösungen ausgefällt werden. So geben sowohl kohlensaures Kali als auch schwefelsaures Natron und Salmiak mit der Lösung der cholonsauren Alkalien Niederschläge. Mit den Erdalkalien bildet sie in Wasser unlösliche Verbindungen. Alle diese Salze sind auch in Alkohol löslich, nicht in Aether.

Das cholonsaure Natron, $NaO . C_{52}H_{40}NO_9$, stellte Mulder durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether krystallinisch dar.

A. S.

Cholsäure von Demarçay, syn. Cholalsäure S. 1170.

Cholsäure[1]), Glycocholsäure. Stickstoffhaltige organische Säure, welche in der Galle der meisten Thiere vorkommt. Formel:



$$C_{52}H_{43}NO_{12} = HO . C_{52}H_{42}NO_{11} \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{48}H_{39}O_8 \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix} \text{ (Strecker}^{2}\text{).}$$

Die Cholsäure wurde (1826) von L. Gmelin zuerst aus der Ochsengalle dargestellt, später verwechselte man sie mit einem ihrer Zersetzungsproducte (der Cholalsäure von Strecker), bis Strecker sie näher untersuchte und ihre Zusammensetzung feststellte.

Zur Darstellung der Cholsäure wendet man am besten die Ochsengalle an. Am einfachsten fällt man mit Wasser verdünnte Galle mit essigsaurem Bleioxyd, filtrirt den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn aus und behandelt ihn, in Weingeist vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas. Nach gelindem Erwärmen filtrirt man und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, das man zu dem alkoholischen Filtrat fliessen lässt. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei milchig und scheidet beim ruhigen Stehen die Cholsäure in sternförmig vereinigten feinen Nadeln aus, die häufig die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Behandelt man die so dargestellte Cholsäure nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser mit kochendem Wasser, so hinterbleiben meistens farblose feine Schüppchen von Paracholsäure (eine in Wasser unlösliche Modification der Chol-

---

[1]) Literatur: L. Gmelin, die Verdauung nach Versuchen von F. Tiedemann u. Gmelin. Bd. I, S. 42. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 9; Bd. LXX, S. 161; Jahresber. v. Liebig u. Kopp für 1847 u. 1848, S. 897; für 1849, S. 536. — Hoppe, Archiv. f. pathol. Anatom. Bd. XV, S. 126; Chem. Centralbl. 1859, S. 65. — Städeler, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 258. Chem. Centralbl. 1858, S. 76.

[2]) Mulder (Scheikundig onderzoek. 5de deel p. 34, 1848) giebt der Cholsäure die Formel: $C_{54}H_{44}NO_{13}$.

säure), während beim Erkalten der kochend filtrirten Lösung sich die Cholsäure in voluminösen äusserst feinen Nadeln ausscheidet.

Da aus der Ochsengalle durch neutrales essigsaures Bleioxyd bei Weitem nicht alle Cholsäure gefällt wird, so erhält man auf diese Weise eine geringere Ausbeute, als nach folgendem Verfahren. Man verdampft die Ochsengalle im Wasserbad zur Trockne, zieht den Rückstand wiederholt mit warmem absoluten Alkohol aus, kocht den Auszug mit Thierkohle, und versetzt das Filtrat mit wenig Aether. Es fällt eine wenig gefärbte pflasterartige Masse nieder, von der man die Flüssigkeit abgiesst und so lange mit Aether versetzt als noch eine neue Fällung stattfindet. Bei ruhigem Stehen verwandelt sich der Niederschlag in sternförmig gruppirte farblose Nadeln (hauptsächlich cholsaures Natron), die man mit etwas Aether abwäscht und in Wasser löst. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis sie stark getrübt ist, und erhält dann beim ruhigen Stehen eine Masse feiner farbloser Krystalle, meistens mit ölartigen Tropfen gemengt, die man auf ein Filter wirft und mit kaltem Wasser auswäscht. Der Rückstand wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Cholsäure bildet aus Wasser krystallisirt, haarfeine weisse Nadeln, die selbst bei 300facher Vergrösserung unter dem Mikroskop beinah haarförmig erscheinen und, auf einem Filter gesammelt, anfangs sehr voluminös sind, beim Trocknen sich zusammenziehen und das Papier als ein zusammenhängendes seideglänzendes Blatt bedecken. Aus Alkohol durch Zusatz von Wasser abgeschieden, erhält man etwas dickere, doch immer feine Nadeln.

Sie löst sich in 300 Thln. kaltem und in 120 Thln. kochendem Wasser, und bildet eine süsslich, etwas bitter schmeckende, Lackmus röthende Flüssigkeit, welche, wenn kalt gesättigt, weder durch Säuren noch durch einfach-essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd gefällt wird, mit Bleiessig aber eine schwache Trübung giebt. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten amorph harzartig. Durch Wasser wird die alkoholische Lösung milchig getrübt und scheidet beim Stehen nadelförmige Krystalle ab. In Aether ist sie nur wenig löslich, ziemlich leicht wenn derselbe auch nur wenig Alkohol enthält. In concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure löst sie sich reichlich; auch Ammoniak, verdünnte kaustische oder kohlensaure Alkalien, Barytwasser lösen sie leicht. Auf Zusatz verdünnter Säuren, auch von Essigsäure, fällt die Säure aus den alkalischen Lösungen harzartig nieder, verwandelt sich aber beim Stehen, besonders leicht wenn etwas Aether zugefügt wird, in Krystalle. Das specifische Drehungsvermögen der gelösten Cholsäure ist für rothes Licht $+ 27,2^0$, für gelbes Licht $+ 29,9^0$ (Hoppe).

Versetzt man die Lösung von Cholsäure in Alkohol oder Alkalien mit ein paar Tropfen Zuckerlösung und fügt allmälig concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht beim gelinden Erwärmen eine dunkel violettrothe Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet (Pettenkofer's Reaction).

Paracholsäure, in Wasser unlösliche Modification der Cholsäure. Werden die aus der alkoholischen Lösung der Cholsäure durch Wasser gefällten Krystalle, oder die aus den cholsauren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure gefällte und krystallinisch gewordene Masse mit kochendem Wasser behandelt, so bleibt ein unlöslicher Rückstand in perl-

mutterglänzenden Schüppchen, die unter dem Mikroskop als längliche sechsseitige Tafeln erscheinen. Sie haben die Zusammensetzung der Cholsäure und gehen beim Auflösen in Alkalien wieder in diese über. Auch aus der Lösung derselben in Alkohol wird durch Zusatz von Wasser grösstentheils Cholsäure und wenig Paracholsäure gefällt.

Verwandlungen der Cholsäure. 1) Durch Wärme. Beim Erhitzen über 100⁰ C. schmilzt die Cholsäure ohne Färbung unter Abgabe von Wasser, und verwandelt sich in Cholonsäure (s. S. 1189), die in höherer Temperatur sich braun färbt und weiter zersetzt.

2) Durch Alkalien. Beim Kochen mit starker Kalilauge (auch mit Barytwasser) spaltet sich die Cholsäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Glycocoll und Cholalsäure (s. d. Art. S. 1170).

3) Durch Säuren. Die Lösung der Cholsäure in rauchender Salzsäure trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Cholonsäure (s. S. 1189). In ähnlicher Weise verhält sich sehr wenig verdünnte Schwefelsäure. Bei längerem Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Masse blaugrün, zuweilen auch grün, oder violett, zuletzt braun. Man kann diese Färbung als Reaction auf Cholsäure, überhaupt „Gallensäuren" benutzen, und verfährt dabei in folgender Weise. Cholsäure (oder ein Salz derselben) wird mit etwas concentrirter Schwefelsäure übergossen, mässig erwärmt und hierauf mit Wasser verdünnt. Die sich abscheidende harzartige Masse wird mit etwas Wasser abgespült und in einer Porcellanschale über freiem Feuer erwärmt, bis die Färbung eintritt. Wird der Rückstand in wenig Weingeist gelöst und die grüne Lösung unter Umschwenken verdampft, so färbt sich die Innenseite des Schälchens tief indigblau (Städeler).

Beim fortgesetzten Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erleidet die zuerst entstandene Cholonsäure eine weitere Veränderung und spaltet sich in Choloïdinsäure und Glycocoll, welche erstere allmälig unter Austritt von Wasser in Dyslysin übergeht (s. S. 1188 und 1189).

4) Durch Fäulniss. Die Cholsäure liefert, mit Fermenten (z. B. Schleim, Blut) gemischt, Cholalsäure, vielleicht neben Glycocoll, das jedoch in der gefaulten Galle noch nicht nachgewiesen wurde. *A. S.*

Cholsaure Salze: $RO . C_{52}H_{42}NO_{11}$. Die Cholsäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien in Wasser und Weingeist leicht lösliche, mit den schweren Metallen in Wasser meist unlösliche Salze, die jedoch in Weingeist löslich sind. Die Lösungen der Alkalisalze schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Sie geben mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen flockigen weisen Niederschlag, worauf basisch-essigsaures Bleioxyd abermals eine Fällung bewirkt; mit Kupferoxydlösungen einen bläulich weissen Niederschlag; Eisenchlorid giebt gelbliche Flocken; salpetersaures Silberoxyd einen gallertartigen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise löst. Quecksilberchlorid und Manganoxydulsalze geben keinen Niederschlag.

Cholsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{52}H_{42}NO_{11}$, scheidet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure in farblosen Nadeln aus; aus verdünnteren Lösungen dagegen erst auf Zusatz von Aether. Das feuchte Salz verliert beim Trocknen an der Luft einen Theil Ammoniak, ebenso beim Kochen seiner wässerigen Lösung, und nimmt eine saure Reaction an.

Cholsaurer Baryt, $BaO . C_{52}H_{42}NO_{11}$, hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung von Cholsäure in Barytwasser als amorphe weisse Masse, Es löst sich in 6 Thln. Wasser von 15° C., weniger leicht in Alkohol. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung wird durch Einleiten von Kohlensäure getrübt.

Cholsaures Bleioxyd: $PbO . C_{52}H_{42}NO_{11}$. Die neutrale Lösung der cholsauren Alkalien giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen flockigen weissen Niederschlag, der beim Kochen zusammenballt. Es ist nicht unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich.

Cholsaures Natron: $NaO . C_{52}H_{42}NO_{11}$. Dieses Salz, ein Hauptbestandtheil der Ochsengalle, lässt sich durch Auflösen von Cholsäure in überschüssigem kohlensauren Natron, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol in Lösung erhalten und daraus durch Zusatz von Aether in farblosen krystallinischen Nadeln abscheiden. In Wasser ist es leicht löslich, auf Zusatz concentrirter Lösungen von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron scheidet sich das Natronsalz als amorphe Masse aus. Es löst sich in 26 Thln. absolutem Alkohol bei 15° C. und hinterbleibt beim Verdunsten amorph. In Aether ist es unlöslich. Das krystallisirte Salz enthält Wasser, das es bei 100° C. vollständig verliert. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt es, brennt mit leuchtender Flamme und hinterlässt eine leicht schmelzbare Asche, die Cyansäure enthält.

Das Kalisalz der Cholsäure gleicht durchaus dem Natronsalz.

A. S.

Cholstearin, Cholsterin s. Cholesterin S. 1176.

Cholsterinsäure s. Cholesterinsäure S. 1185.

Chondrin[1]), Knorpelleim. Eine dem Knochenleim ähnliche Substanz, aus den leimgebenden Geweben wie den permanenten Knorpeln, den Knochenknorpeln vor der Ossification, und pathologisch veränderten Knochen (*Enchondroma*) durch Kochen mit Wasser erhalten. Man hat die Substanz der Gewebe, welche Chondrin liefert, Chondrogen genannt. Das Chondrin enthält nach Mulder, Scherer und Schröder 49,9 bis 50,7 Kohlenstoff, 6,6 bis 6,9 Wasserstoff, 14,4 bis 14,6 Stickstoff und 0,38 Schwefel. Für die Aufstellung einer Formel fehlt es an genügenden Anhaltspunkten.

Man gewinnt das Chondrin am besten aus den Rippenknochen von Menschen und Thieren, indem man diese von allem anhängenden Zellgewebe, der sie überziehenden Knorpelhaut u. s. w., reinigt, zerschneidet, mit Wasser auswäscht und dann 12 bis 24 Stunden lang mit Wasser kocht. Aus der so erhaltenen Lösung fällt man das Chondrin durch Alkohol, löst abermals in kochendem Wasser und verdunstet die Lösung.

---

[1]) Joh. Müller, Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 295. — Mulder, Natur- en Scheik. Arch. 1837, p. 450; 1838, S. 163. — Mulder u. Dondes, Mulder's Vers. einer allgem. phys. Chem. Braunschweig 1844 — 1851, S. 597 u. 609. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 49. — Schröder, ebendas. Bd. XLV S. 52. — Hoppe, De cartilagin. structura et chondrino. Dissert. inaugur., Berolini 1850. — Arch. f. pathol. Anat. Bd. V, S. 170. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 129. — Schultze, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. LXXI, S. 275. — Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 406. — Fischer u. Bödeker, Zeitschr. f. rat. Medicin. [3.] Bd. X, S. 153. — Bödeker, Zeitschr. f. rat. Med. N. F. Bd. VI, S. 188; Bd. VIII, S. 144.

Getrocknet gleicht es in seinen äusseren Charakteren vollkommen dem getrockneten Knochenleim; es stellt eine halbdurchsichtige ins Gelbliche oder Bräunliche ziehende Masse dar, die sehr spröde und elastisch ist, in der Wärme schmilzt und mit dem charakteristischen Geruch der Albuminate verbrennt. In Alkohol und Aether ist das Chondrin nicht löslich, in kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in kochendem löst es sich allmälig zu einer klaren farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten gelatinirt, ganz so wie eine gewöhnliche Leimlösung, dagegen ist sein Verhalten gegen Reagentien verschieden.

Chondrinlösungen werden durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt, Glutinlösungen aber nicht; dagegen bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken in Chondrinlösungen Fällungen, die im geringsten Ueberschuss der Säure löslich sind, durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen vollständig gefällt, und auch ein Strom von kohlensaurem Gas schlägt es daraus nieder.

Mulder fand im Chondrin noch gegen 4 Proc. einer meist aus Knochenerde bestehenden Asche. Nach Hoppe scheint die Löslichkeit des Chondrins von seinem Salzgehalte bis zu einem gewissen Grade abhängig zu sein, denn entfernte er die unorganischen Salze durch Essigsäure, so erhielt er ein Chondrin, das sich ungemein schwer in kochendem Wasser löste, während das salzhaltige sich viel leichter löste.

Nach Hoppe soll das Chondrin beim Kochen mit Schwefelsäure nur Leucin und kein Glycin liefern, allein es fragt sich nur, ob bei dem von Hoppe eingeschlagenen Verfahren, das gebildete Glycin nicht wieder zerstört wurde, da er vor dem Kochen auf das Chondrin drei Tage lang concentrirte Schwefelsäure einwirken liess. Ebenso ist durch eine controlirende Untersuchung die Angabe Schultze's zu prüfen, wonach durch Kochen von chondrigenen Knorpeln mit Kali das Chondrigen in Collagen überginge, und daher aus so behandelten chondrigenen Knorpeln durch Kochen mit Wasser Glutin erzeugt würde.

Die mehrfach angestellten Versuche, Albuminate in Chondrin überzuführen, haben bisher zu einem vollkommen entscheidenden Resultate nicht geführt. Rochleder hat angegeben, dass Albumin durch Kochen mit Salzsäure bei Abschluss der Luft sich in eine mit Chondrin in allen Eigenschaften übereinstimmende Substanz verwandle, allein die Elementaranalyse dieser Substanz ergab im Mittel an 2 Proc. mehr Kohlenstoff und etwa um ebenso viel mehr Stickstoff, ja nahezu um 1 Proc. mehr Wasserstoff als das Chondrin.

Nach Bödeker und Fischer sollen permanente Knorpeln beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink Zucker liefern, der durch die gewöhnlichen Reagentien und durch eine Gährungsprobe erkannt wird. Früher hatte Bödeker bei der angegebenen Behandlung einen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper erhalten, den er aber damals nicht in Gährung versetzen konnte und vorläufig Chondroitsäure nannte, später aber als Zucker erkannte. Nach den Versuchen von Fischer soll sich nach dem Genusse von Chondrin Zucker im Harn nachweisen lassen.

Durch oxydirende Agentien werden aus dem Chondrin dieselben Producte erzeugt, wie aus den übrigen Albuminoiden.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass von Bödeker im Eiter eines Congestionsabscesses eine Substanz aufgefunden wurde, die alle Eigenschaften und Reactionen des Chondrins zeigte. *(Vl.) G.-B.*

Chondrodit, hemiprismatischer Chrysolith, Maclureite, Brucite, Condrodite, ist mehrfach analysirt worden, so von d'Ohsson[1]) der von Pargas in Finnland, von Seybert[2]) der aus New-Jersey, von Thomson[3]) der von Eden in New-York, von Rammelsberg[4]) der aus Nord-Amerika, und der von Pargas von Fisher[5]). Rammelsberg gab die Zusammensetzung in der Art an, dass die Formel des Minerals $4\,MgO\,.\,SiO_3$ ist, wobei bis 10 Proc. Fluor einen Theil des Sauerstoffs ersetzen, während F. v. Kobell die Formel $MgF + 2(3\,MgO\,.\,SiO_3)$ aufstellte. Selten deutlich krystallisirt, meist nur in körnigen Krystalloïden, derb, mit krystallinisch körniger Absonderung, eingesprengt, vorzüglich in körnigem Kalk vorkommend, wie zu Pargas in Finnland, Aker und Gullsjö in Schweden, in Sussex-County in New-Jersey, Orange-County in New-York u. a. a. O., ist bezüglich seiner Krystallgestalten, ob sie ortho- oder klinorhombische sind, Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden, zumal es sich darum handelte, ihn mit dem Humit zu vereinigen, ohne dass bis jetzt alle Zweifel vollständig gelöst sind. Spaltungsflächen sind kaum wahrnehmbar, der Bruch ist unvollkommen muschlig bis uneben. Er ist gelb, braun ins röthliche, grün, glasartig bis wachsartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat die Härte = 6,5, das specif. Gewicht = 3,18 bis 3,22. Vor dem Löthrohre ist er kaum schmelzbar, im Glasrohre giebt er die Reaction auf Fluor, mit Borax und Phosphorsalz schmilzt er zu klarem, durch Eisen wenig gefärbtem Glase, im letzteren ein Kieselskelet bildend, mit Kobaltsolution geglüht, zeigt er bei wenig Eisengehalt blassrothe Farbe, und von Chlorwasserstoffsäure wird er aufgelöst, gallertartige Kieselsäure ausscheidend. *K.*

Chondrogen[6]). Unter dieser Bezeichnung begreift man alle beim Kochen mit Wasser Chondrin liefernden Gewebe, oder besser ihre bei diesem Vorgange betheiligte Grundsubstanz. Der Uebergang des an sich ganz unlöslichen organisirten leimgebenden Materials in den formlosen löslichen Leim ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit zu erklären. Nach der Ansicht der Einen wäre die Leimbildung einfach auf einer bloss physikalischen Aufweichung und nachherigen Lösung beruhend; während Andere eine katalytische Umwandlung, nach der Art der Umwandlung einiger unlöslicher Kohlehydrate in lösliche, annehmen. Sicher scheint, dass bei der Leimbildung keine Aufnahme oder Abgabe von Elementen stattfindet, da weder die Elementarzusammensetzung der chondrogenen gereinigten Gewebe noch ihr absolutes Gewicht eine Veränderung erfährt.

Seit Liebig die bedeutenden Unterschiede zwischen Blut- und Muskelfaserstoff nachwies, bezweifelt man jedoch mit gutem Grunde, ob überhaupt ein Proteïngewebe mit den Albuminaten des Blutes iden-

---

[1]) Königl. Vet. Akad. Handl. 1817, S. 209. — [2]) Sillim. Amer. Journ. T. V, p. 337. — [3]) Annal. of New-York. T. IX. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 130; Bd. LXXXVI, S. 404. — [5]) Jahrber. v. Liebig u. Kopp. 1849, S. 768.

[6]) Schlossberger, Versuch einer allgemeinen u. vergleichenden Thierchemie. Leipzig u. Heidelberg. 1856. S. 20 u. ff.

tisch ist. Daher hält es Schlossberger für wahrscheinlich, dass die chondrogenen Stoffe nicht unmittelbar durch physikalische Consolidation des etwa primär vorhandenen Chondrins entstehen, sondern dass der freilich noch dunkle Einfluss der organisirenden Thätigkeit es auch chemisch verändert, wenn auch nicht procentisch, so doch in der Constitution oder in der Verbindungsform mit Mineralstoffen u. s. w. Dann ist die Chondrinbildung keine Eduction oder blosse physikalische Veränderung, sondern beruht auf einer chemischen Metamorphose, bei der das siedende Wasser das katalytische Agens ist.

Eine jedenfalls wichtige Frage, welche Rolle bei der Leimbildung die Mineralstoffe spielen, ob nicht etwa dieselbe an das Austreten einer gewissen Menge derselben aus den betreffenden Geweben geknüpft ist, ist noch unerörtert. *G.-B.*

Chondroiten, Schleimsteine[1]), nennt man Concretionen, die sich in von Schleimhäuten ausgekleideten Höhlen und Schläuchen aus dem Secret dieser Membranen unter pathologischen Bedingungen, zuweilen unter Mitwirkung eines den Kern liefernden festen Körpers bilden und vorzugsweise in der Nasen- und Rachenhöhle, den Tonsillen, Bronchien und den weiblichen Geschlechtstheilen angetroffen werden.

Bestandtheile.	Nasenstein.		Tonsillenstein.	Luftröhrenstein.	Lungenstein.
Wasser	—	8,93	25,0	—	—
Thierische Materie . .	23,3	4,52	—	27,5	—
Schleim	—	—	12,5	—	32,46
Fett	—	—	—	—	17,17
Phosphorsaurer Kalk .	46,7	79,56	50,0	60,4	} 50,37
Kohlensaurer Kalk . .	21,7	6,41	12,5	—	
Kohlensaure Magnesia .	8,3	—	—	12,1	—
Lösliche Salze	Spur	0,58	—	—	Spur

Von Pferden herrührende Schleimsteine wurden von Hahn beschrieben und analysirt. *G.-B.*

Chondroitsäure s. unter Chondrin S. 1194.

Chonikrit nannte F. v. Kobell[2]) ein derbes Mineral von der Insel Elba, welches nach ihm in 100 Thln.: 35,7 Kieselsäure, 17,1 Thonerde, 22,5 Magnesia, 12,6 Kalk, 1,5 Eisenoxydul und 9,0 Wasser enthält. Es kommt mit den Pyrosklerit verwachsen vor, hat unebenen bis unvollkommen muschligen Bruch, die Härte = 3,0, das specif. Gewicht = 2,91. Es ist milde, schnee- bis gelblichweiss oder graulich weiss, schimmernd bis matt, durchscheinend an den Kanten, vor dem Löthrohre unter Blasenwerfen ziemlich leicht zu graulichem Glase schmelzbar, in Borax schwierig, in Phosphorsalz nicht auflöslich, anfangs da-

[1]) Geiger, Magaz. f. Pharm. Bd. XXI, S. 247. — Brandes, Berzelius' Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. IX. — J. Vogel, Pathol. Anat. Leipzig 1845, S. 335. — Préval, Journ. de chim. méd. T. II, p. 279. — Gorup-Besanez, Archiv f. phys. Chem. 1846, S. 16. — Hahn, Archiv. d. Pharm. [2.] Bd. XCVIII, S. 22.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. II, S. 51

mit brausend; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzbar, ohne zu gelatiniren. *K.*

Chrismatin nennt Germar[1]) ein halbflüssiges glänzendes Harz von Wettin bei Halle, welches dort in einer Kluft auf Kalkspath vorkommt, es brennt mit Flamme ohne Geruch.

Chrisomela aenea. Diese Käfer sind von Enz untersucht und enthalten, nach ihm, ausser anderen Bestandtheilen, Ameisensäure und Gallussäure.

Christianit wurde sowohl Anorthit als auch Phillipsit genannt.

Chrom[2]), Chromium, Chrome (von χρῶμα, die Farbe, wegen der lebhaften Färbung vieler Verbindungen). Zeichen: Cr. Aequivalentenzahl: 26,2.

Das Chrom wurde im Jahre 1797 von Vauquelin im sibirischen Rothbleierz entdeckt. Es findet sich selten, und kommt nie frei vor. Das am häufigsten sich findende Chromerz ist der Chromeisenstein (s. d. Art.), eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul. Ausserdem findet sich das Chrom im Chromocker (Chromoxyd), als chromsaures Bleioxyd, in geringer Menge in manchen Meteoreisen, in vielen Eisenerzen; es ist das färbende Princip mancher Mineralien, wie des Smaragds[2]), grünen Serpentins etc.

Das metallische Chrom kann durch Reduction der Oxyde oder Chloride erhalten werden. Durch starkes Glühen von Chromoxyd mit Kohlenpulver erhält man das Chrom als eine poröse weissgraue Masse, welche sich nicht zusammenschmelzen lässt. Setzt man Chromoxyd in einem Kohlentiegel dem stärksten Gebläsefeuer aus, so wird der mit Kohle in Berührung befindliche Theil des Oxyds zu einer graugelben metallglänzenden körnigen Kruste von Chrommetall reducirt, die von dem inwendigen angesetzten Oxyd abgenommen werden kann.

Richter beschrieb die Farbe des Metalls zwischen zinnweiss und stahlgrau, welches sehr spröde, bei den geringsten Hammerschlägen zerspringt. Nach Vauquelin ist es weissgrau. L. Gmelin[4]) erhielt ein sprödes, auf dem Bruch mattes graues, aber an mehreren Stellen mit feinen zinnweissen Krystallen besetztes nicht magnetisches Metall.

---

[1]) Deutsche geol. Zeitschr. Bd. I, S. 40.

[2]) Vauquelin, Annal. de chim. T. XXIV, p. 21 et 194; T. XXV, p. 21; T. XXVI, p. 155; T. LXX, p 70; Crell's chem. Annal. 1798, Bd. I, S. 183 u. 276. — Klaproth, Crell's chem. Annal. 1798, Bd. I, S. 183 u. 276. — Richter, Ueber die neueren Gegegenstände der Chemie, Bd. X, S. 30; Bd. XI, S. 37. — Moser, Chem. Abhandl. über das Chrom, Wien 1824. — Berthier, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 56. — Berzelius, Schweigg. Journ. Bd. XXII, S. 53; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 7; Lehrb. 1826, Bd. II, S. 55 u. 989; Pogg. Annal. Bd. I, S. 34. — Péligot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 527; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 244. — Bunsen, Pogg. Annal. Bd. XCI, S. 619; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 248. — Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 326. — Fremy, Compt. rend. T. XLIV, p. 632. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 230; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 121.

[3]) Nach den Angaben von Lewy (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 170) rührt die grüne Farbe des Smaragds nicht von Chromoxyd, sondern von organischer Substanz her. — [4]) Dessen Handb. 5. Aufl. Bd. II, S. 539.

Durch Behandlung des violetten Chromchlorids mit Kalium stellte Péligot das Chrom in Form eines dunkelgrauen Pulvers dar, während Fremy, der das Chlorid in einem Porcellanrohr erhitzte und Natriumdampf mittelst eines Wasserstoffstromes über jenes hintrieb, das Metall in glänzenden sehr harten Krystallen erhielt. Wird Chromchlorid in Wasserstoffgas bei Luftabschluss erhitzt, so erhält man, nach Berzelius, neben Chromchlorür auch eine glänzende Belegung von metallischem Chrom, das nach Auflösen des Chlorürs im Wasser rein erhalten wird.

Bunsen erhielt durch Elektrolyse aus einer Lösung von Chromchlorid das Chrom in spröden metallglänzenden Blättchen von der Farbe des Eisens.

Nach Wöhler kann Chrom aus dem violetten Chlorid ganz leicht durch schmelzendes Zink reducirt werden. Man mischt 1 Thl. Chromchlorid mit 2 Thln. Chlorkalium-Natrium (aus 7 Thln. Natriumchlorid auf 9 Thle. Kaliumchlorid), drückt das Gemenge in einem gewöhnlichen Tiegel fest ein, legt 2 Thle. granulirtes Zink darauf und bedeckt dies wieder mit einer Lage jenes Flusses. Der Tiegel wird nun allmälig bis zum Glühen und Schmelzen der Masse erhitzt. Hört man ein brodelndes Geräusch und bemerkt man beim momentanen Abnehmen des Deckels eine Zinkflamme, so vermindert man die Hitze und erhält die Masse etwa noch 10 Minuten lang im Fluss. Nun nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn, zur Ansammlung des Metalls, gelinde auf und lässt ihn erkalten. Ein langsames Erkalten desselben im Ofen scheint ohne Einfluss auf die Krystallisation des Chroms zu sein. Wird der Tiegel nach dem Erkalten zerschlagen, so findet man einen guten Zinkregulus unter einer grünen Schlacke. Der Regulus wird in Wasser gut gereinigt, dann in verdünnte Salpetersäure gelegt, die man so oft erneuert, bis alles Zink aufgelöst ist. Hierbei bleibt das Chrom als ein graues Pulver zurück, das man zuletzt nochmals mit Salpetersäure erhitzt und dann gut wäscht. Wöhler erhielt so aus 30 Grm. Chlorid 6 bis 7 Grm.[1]) statt 10 Grm. Metall.

So dargestellt, ist das Chrom ein hellgraues krystallinisch schimmerndes Pulver. Schon bei 50facher Vergrösserung erkennt man darin tannenbaumförmige Krystallaggregate mit einzelnen sehr scharfen Rhomboëdern von grossem Glanz und fast zinnweisser Farbe von 6,81 bei 25° C. specif. Gewicht (Bunsen fand es zu 7,3). Es wirkt durchaus nicht auf die Magnetnadel. An der Luft zum Glühen erhitzt, läuft es gelb und blau an, wie Stahl, ohne zu verbrennen, nach und nach bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von grünem Oxyd, doch oxydirt es sich auch bei längerem Glühen in kleinerer Menge nicht vollständig. In die durch Sauerstoff angeblasene Alkoholflamme gestreut, verbrennt es mit Funkensprühen, jedoch weniger glänzend als Eisen. Auf schmelzendem chlorsauren Kali verbrennt es mit blendend weissem Feuer. Von schmelzendem Salpeter wird es ohne Feuererscheinung,

[1]) Bei einem Versuch, aus dem Chlorid das Metall auf die obige Weise durch Kadmium zu reduciren, in der Hoffnung vielleicht bessere Krystalle zu erhalten, explodirte die Masse, sobald sie zum Schmelzen kam, mit solcher Heftigkeit, dass nichts im Tiegel zurückblieb, wahrscheinlich in Folge der viel heftigeren momentanen Einwirkung des Kadmiums und dessen plötzlicher Verwandlung in Dampf. Mit Magnesium geht die Reduction ruhig und sehr vollständig vor sich, ohne aber vor der mit Zink einen Vorzug zu haben.

aber sehr leicht, oxydirt. In schmelzendem kohlensauren Natron bleibt es unverändert.

In Chlorgas erhitzt, verglimmt es lebhaft. In einem böhmischen Glasrohr auf einem Platinschiffchen eine Stunde lang in einem Strom von luftfreiem Wasserdampf zum starken Glühen erhitzt, zeigte es sich nachher nur oberflächlich in grünes Oxyd verwandelt.

Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwickelung leicht zu blauem Chlorür aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das Chrom; erwärmt man aber gelinde, so tritt plötzlich eine sehr heftige Einwirkung ein, und das rückständige Metall erlangt nun die Eigenschaft, selbst nach dem Abwaschen, nachher von der verdünntesten Schwefelsäure leicht aufgelöst zu werden. Selbst von concentrirter und siedender Salpetersäure wird es nicht im Geringsten angegriffen.

Das Chrom von Péligot zeigte sich sehr leicht oxydirbar, an der Luft entzündete es sich schon vor dem Dunkelrothglühen und verbrannte zu grünem Oxyd. Auch löste es sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure und wurde von Salpetersäure oxydirt.

Fremy's Chromkrystalle gehören, nach Sénarmont, dem regulären System an. Sie wurden von keiner Säure, auch von Königswasser nicht, angegriffen.

Das Chrom lässt sich poliren und nimmt dann einen schönen Metallglanz an. Es schmilzt, wenn rein, nach Deville [1]), schwerer als Platin. Ein Splitter desselben ritzt Glas, es ist wenigstens so hart als Korund.

Wir kennen Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, den Halogenen und Cyan. Es lässt sich auch mit Eisen, Aluminium u. a. legiren. *Hl.*

Chrom, Erkennung und Bestimmung. Das Chrom findet sich in löslichen chemischen Verbindungen meistens entweder als Chromoxyd oder als Chromsäure.

Das Chromoxyd erkennt man in den unlöslichen Verbindungen, Mineralien, häufig schon an der eigenthümlichen grünen Farbe, welche dieselben besitzen, oder daran, dass eine Probe der Verbindung vor dem Löthrohre mit Borax oder Phosphorsalz eine schön smaragdgrüne Perle giebt, welche in der innern wie in der äussern Flamme ihre Farbe behält (Unterscheidung vom Kupferoxyd, welches nur im Oxydationsfeuer, und vom Uran, das nur in der Reductionsflamme eine grüne Perle liefert). In Wasser und Säuren unlösliches Chromoxyd (oder Chromchlorid) kann durch Schmelzen mit der vierfachen Menge sauren schwefelsauren Kalis in den löslichen Zustand übergeführt werden. Schmilzt man mit gleichen Theilen von Salpeter und kohlensaurem Natron zusammen, so entsteht lösliches chromsaures Alkali.

Die Chromoxydsalze haben einen süsslichen Geschmack, die in Wasser löslichen röthen Lackmus. Salze mit flüchtigen Säuren verlieren diese beim Glühen. Die violetten und grünen Lösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien verschieden.

Kali und Natron fällen aus den violetten oder grünen Chromoxydlösungen bläulich grünes Chromoxydhydrat, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte wieder mit smaragd-

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1857, S. 605.

grüner Farbe auflöst. Kocht man diese Lösung anhaltend, so fällt das Hydrat wieder heraus, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird farblos. Nach dem Erkalten löst sich indess der Niederschlag langsam wieder auf.

Ammoniak fällt ebenfalls das Hydrat aus rothen Lösungen mit graublauer, aus grünen mit graugrüner Farbe. Die Niederschläge lösen sich in überschüssigem Ammoniak allmälig mit pfirsichblüthrother Farbe auf. Beim Kochen der Lösung wird wieder alles ausgeschieden. Die Fällung durch Ammoniak wird durch Weinsäure wie durch andere nicht flüchtige organische Säuren verhindert. Setzt man zu einer violetten Lösung wässerige schweflige Säure und darauf Ammoniak im Ueberschuss, so erhält man eine blau violette Flüssigkeit ohne Niederschlag. Erst nach längerer Zeit entsteht ein blauer Niederschlag, es bleibt jedoch noch viel Chromoxyd aufgelöst; durch Kochen entsteht dieser Niederschlag sogleich. Die grünen Lösungen werden unter diesen Verhältnissen sogleich grün gefällt.

Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak fällen hellgrünes sehr basisches Salz. In einem grossen Ueberschuss löst sich der Niederschlag vollständig auf.

Phosphorsaures Natron bringt in neutralen violetten Lösungen einen blau violetten Niederschlag hervor, die darüber stehende Flüssigkeit ist ganz schwach röthlich violett gefärbt. In den grünen Lösungen giebt dies Reagenz erst nach einigen Minuten eine voluminöse grüne Fällung.

Kohlensaurer Baryt fällt aus beiden Lösungen Chromoxydhydrat mit einem basischen Salz gemengt, aber langsam vollständig.

Chromsaures Kali färbt saure Chromoxydlösungen dunkel braungelb; bei Zusatz von Ammoniak fällt braungelbes Chromsuperoxydhydrat. Ist die Chromoxydlösung neutral, so fällt chromsaures Kali sogleich gelbes chromsaures Chromoxyd.

Unterchlorigsaures Natron verwandelt das Chromoxydhydrat beim Digeriren in chromsaures Salz.

Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Chromoxydhydrat. Schwefelwasserstoff fällt saure wie neutrale Chromoxydlösungen nicht.

Das Chromoxyd lässt sich durch Lösen in kalter Kalilauge von den darin unlöslichen Oxyden trennen, und durch Kochen der Kalilauge abscheiden. Ist wenig Chromoxyd neben Eisenoxyd, Manganoxydul u. s. w. vorhanden, so wird es auch durch überschüssiges Kali nicht ausgezogen; um es hier zu erkennen, muss man das Chrom zuerst in chromsaures Alkali überführen, entweder auf trockenem Wege durch Schmelzen mit salpetersaurem Salz (s. unten), oder auf nassem Wege durch Kochen mit Bleihyperoxyd (Storer[1]). Um in der so erhaltenen Lösung selbst geringe Mengen Chromsäure zu erkennen, schüttelt man die Flüssigkeit mit einer ätherischen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd[2]), welche sich durch Bildung von selbst sehr wenig Ueberchromsäure blau färbt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 44. — [2]) Schönbein versetzt 1 Grm. Bariumhyperoxyd mit Wasser, neutralisirt mit Salzsäure, und schüttelt mit Aether. Böttger (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 58.) verbrennt Natrium auf einem Porcellanschälchen, bringt etwas von dem Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Schwefelsäure, und schüttelt mit Aether.

Das Chromoxyd wird bei directen quantitativen Bestimmungen immer im reinen Zustande gewogen. So erhält man es entweder durch Fällen als Hydrat, oder durch blosses Glühen sogleich als Oxyd. Man kann es auch bestimmen, indem man es in Chromsäure verwandelt und nach den weiter unten angegebenen Methoden deren Menge ermittelt.

Um das Chromoxyd aus den gelösten Chromoxydverbindungen abzuscheiden, erhitzt man diese auf 100° C., fügt Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu, erhitzt so lange nahe zum Kochen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit völlig farblos geworden, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht, indem man die Hitze langsam steigert und den Tiegel bedeckt hält.

Hat man ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen oder organischen Säure in Lösung, so verdampft man im Wasserbade, und glüht dann den Rückstand bei anfangs geringerer dann starker Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure behandelt man nach Vohl[1]) die stark alkalische Lösung des Chromoxyds mit Chlorgas, bis die grüne Farbe derselben sich in eine gelbrothe verwandelt hat. Man versetzt dann mit überschüssigem Kali, dampft ab und glüht den Rückstand schwach im Platintiegel; der geglühte Rückstand besteht aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall. Chancel[2]) löst das Chromoxyd ebenfalls in Kali- oder Natronlauge, bringt Bleihyperoxyd im Ueberschuss hinzu und erwärmt; die gelbe alkalische Flüssigkeit enthält alles Chrom als chromsaures Bleioxyd, welches auf Zusatz von Essigsäure niederfällt. Nach Schwarz[3]) erhitzt man Kalihydrat im Silbertiegel zum ruhigen Schmelzen, mässigt die Hitze etwas und trägt die betreffende völlig wasserfreie Chromoxydverbindung ein. Ist dieselbe vollständig vom Kalihydrat benetzt, so fügt man kleine Stückchen geschmolzenen chlorsauren Kalis zu. Es erfolgt ein durch den entweichenden Sauerstoff verursachtes lebhaftes Aufschäumen, die Masse färbt sich immer gelber und endlich wird sie klar und durchsichtig.

Von den Oxyden des Bleies, Zinns, Antimons, Kadmiums, Quecksilbers, Kupfers, Silbers und Platins, von der Arsensäure, von telluriger und seleniger Säure lässt sich das gelöste Chromoxyd leicht durch Schwefelwasserstoff trennen.

Zur Trennung des Chromoxyds von Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, den Oxyden des Eisens schmilzt man mit Salpeter und Soda, kocht den Rückstand mit Wasser aus, setzt nicht zu wenig Weingeist hinzu und erwärmt einige Stunden. Im Filtrat bestimmt man die Chromsäure wie unten angegeben. Bei dieser Operation werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens vollständig, das des Mangans nur theilweise abgeschieden, während sich lösliches mangansaures und chromsaures Alkali bildet. Durch den Alkohol wird das übermangansaure Kali unter Abscheidung von Hyperoxyd zersetzt und das Filtrat hiervon enthält nur Chrom als chromsaures Alkali.

Um in dem natürlich vorkommenden Chromeisenstein (s. d. Art.), das Chromoxyd zu bestimmen, wird er durch Glühen mit Salpeter

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 398. — [2]) Compt. rend. T. XLIII, p. 927. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 210.

und Soda aufgeschlossen. Diese Zersetzung findet aber nur langsam und meistens unvollständig statt. Man schmilzt besser das höchst fein zerriebene Mineral mit dem vierfachen Gewicht zweifach-schwefelsauren Kalis, wobei die Masse anfangs stark schäumt und leicht übersteigt. Zuletzt erhitzt man zum Glühen, und erhält die Masse lange Zeit im glühenden Fluss; sie ist in Wasser und Säuren kaum löslich, man verwandelt daher das Chromoxyd in chromsaures Alkali, indem man auf die erkaltete Masse ein ungefähr doppelt so grosses Volumen von einem Gemenge von gleichen Theilen Salpeter und Soda schüttet und sie dann bis zum vollen Fluss erhitzt. Das chromsaure Kali wird mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, zum Sieden erhitzt und mit Alkohol versetzt, bis sie sich smaragdgrün färbt, worauf das Chromoxyd durch kaustisches Ammoniak gefällt und nach dem Glühen als solches gewogen wird[1]).

Nach Hart[2]) trägt man in 8 Thle. geschmolzenen Borax 1 Thl. des fein gepulverten Erzes, lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlensaures Natron hinzu als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmälig unter Umrühren 3 Thle. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu. Alles Chromoxyd wird so in chromsaures Alkali verwandelt, welches man durch Kochen mit Wasser löst. Calvert[3]) mischt das fein gepulverte Erz mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Natron-Kalk, dem etwa $^1/_4$ des Gewichtes Natronsalpeter zugesetzt ist und glüht darauf 2 Stunden lang. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, aus dem Filtrat der Kalk durch Schwefelsäure unter Alkoholzusatz entfernt. Aus der Lösung, welche chromsaures Natron enthält, wird durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak jetzt Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Kieselsäure abgeschieden. Das davon erhaltene Filtrat erhitzt man zum Kochen und versetzt zur Reduction der Chromsäure mit Weingeist. Das entstandene Chromoxyd wird dann mit kohlensaurem Kali kochend gefällt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Rivot[4]) glüht den fein geschlämmten Chromeisenstein vier Stunden lang stark, wodurch, nach ihm, das Eisenoxyd reducirt wird. Durch 24stündiges Digeriren mit verdünnter Salpetersäure wird dann Eisen, Kalk und Magnesia gelöst, Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure bleiben im Rückstande. Abich zersetzt den Chromeisenstein durch heftiges Glühen mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Baryt.

Zur Trennung des Chromoxyds von der Thonerde schmilzt man mit 2 Thln. salpetersaurem Kali und 4 Thln. kohlensaurem Natron, kocht die geschmolzene Masse mit Wasser, setzt ziemlich viel chlorsaures Kali zu, übersättigt schwach mit Salzsäure, verdampft zum Syrup und fügt während des Eindampfens nach und nach noch mehr chlorsaures Kali zu, um die freie Salzsäure wegzuschaffen. Nun verdünnt man mit Wasser, fällt die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder Ammoniak und bestimmt im Filtrat das Chrom. Wird das Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali unterlassen, so wird durch die in der Flüssigkeit anwesende salpetrige Säure ein Theil der Chrom-

---

[1]) Wöhler's prakt. Uebungen, Göttingen 1853, S. 138. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 320. — [3]) Chem. Gaz. 1852, p. 280; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 256. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 347.

säure reducirt und es fällt alsdann bei Zusatz von Ammoniak mit der Thonerde Chromoxyd nieder.

Von den alkalischen Erden trennt man das Chromoxyd ebenfalls durch Ueberführung desselben in Chromsäure, indem man die gepulverte Substanz mit $2^1/_2$ Thln. kohlensaurem Natron und $2^1/_2$ Thln. Salpeter zusammenschmilzt und mit Wasser das chromsaure Alkali löst.

Baryt und Strontian können vom Chromoxyd auch durch Schwefelsäure getrennt werden.

Kalk wird aus chromoxydsalzhaltenden Lösungen durch oxalsaures Ammoniak nicht vollständig gefällt, gut aber durch Schwefelsäure und Weingeist.

Von den Alkalien trennt man Chromoxyd durch Ammoniak.

Von der Phosphorsäure wird das Chromoxyd geschieden, indem man es auf bekannte Weise in Chromsäure verwandelt und aus der Auflösung der geglühten Masse die Phosphorsäure durch Chlorcalcium fällt. Phosphorige und unterphosphorige Säure müssen, wenn sie von Chromoxyd getrennt werden sollen, zuvor in Phosphorsäure übergeführt werden. Von den kieselsauren Verbindungen, die in Salzsäure löslich sind, lässt sich das Chromoxyd dadurch trennen, dass man die zur Trockne verdampfte Auflösung mit Salzsäure behandelt, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. In unlöslichen Kieselsäureverbindungen wird das Chromoxyd durch Glühen mit kohlensaurem Kali in Chromsäure verwandelt.

Das Erkennen der Chromsäure bietet meist nur geringe Schwierigkeiten dar. Die neutralen Salze sind gelb, die sauren meistens roth gefärbt. Die Lösung eines neutralen Salzes färbt sich daher bei Zusatz einer Mineralsäure roth, und das saure Salz durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron gelb. Die Alkalisalze, chromsaurer Kalk, Strontian, Magnesia, Manganoxydul und Kupferoxyd sind löslich in Wasser, dagegen lösen sich darin nicht das Baryt-, Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydul und -oxydsalz. Vor dem Löthrohre verhalten sich die Salze der Chromsäure wie die Verbindungen des Chromoxyds. Die unlöslichen chromsauren Salze geben beim Schmelzen mit Salpeter lösliches chromsaures Kali.

Barytsalze bringen in neutralen Lösungen der chromsauren Salze einen hellgelben pulverigen Niederschlag von chromsaurem Baryt hervor, der in verdünnter Salpetersäure und Salzsäure löslich ist.

Essigsaures Bleioxyd fällt gelbes chromsaures Bleioxyd, welches sich in Kalilauge, aber nicht in Salpetersäure löst, und beim Erwärmen mit wenig Alkali roth wird.

Salpetersaures Silberoxyd fällt aus dem neutralen chromsauren Salze purpurrothes Silbersalz. Saures chromsaures Alkali bildet damit einen dunkelrothen krystallinischen Niederschlag von saurem Silbersalz. Die Niederschläge lösen sich in Salpetersäure und Ammoniak.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen dunkel ziegelrothen pulverförmigen Niederschlag von basischem Salz, beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich krystallinisches schön rothes neutrales Salz; beim Erhitzen hinterlassen diese Salze grünes Chromoxyd. Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt ein ziegelrothes Pulver.

Wird chromsaures Salz mit etwas Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Chlorchromsäure in blutrothen

Dämpfen, die sich zu einer Flüssigkeit verdichten; sie lösen sich in Ammoniak mit gelber Farbe.

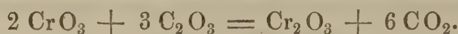
Die Chromsäure kann auf sehr verschiedenem Wege in Chromoxyd übergeführt werden. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Salpetersäure die salpetrige Säure enthält, concentrirte Salzsäure, schweflige Säure, Zink mit verdünnter Schwefelsäure, organische Säuren, Weingeist etc., sie können alle die Reduction bewirken (s. Chromsäure). Sehr bequem und rasch vollendet man diese Reduction, indem man die Lösung des chromsauren Salzes mit Salzsäure übersättigt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise Weingeist hinzubringt, bis die Lösung smaragdgrün gefärbt erscheint. (Vergl. auch über die Eigenschaften der reinen Chromsäure S. 1230).

Zur quantitativen Bestimmung der Chromsäure fällt man dieselbe entweder mit salpetersaurem Baryt, oder essigsaurem Bleioxyd, und bestimmt das Gewicht des geglühten Niederschlags.

Man kann sie auch in Chromoxyd überführen und daraus die Menge derselben berechnen. Hierzu erwärmt man die Auflösung entweder mit Salzsäure und Weingeist, oder man leitet Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung, oder man erwärmt mit einer starken Lösung von schwefliger Säure. Bei concentrirten Lösungen bedient man sich meist der ersten, bei verdünnten Lösungen einer der letzteren Methoden. Bei der Anwendung von Weingeist muss dieser vor der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak völlig verjagt werden, bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff stellt man die mit dem Gase übersättigte Lösung bis zum erfolgten Absetzen des ausgeschiedenen Schwefels an einen warmen Ort. Nach Erlenmeyer[1]) fällt Schwefelwasserstoff aus neutralem chromsauren Kali zwar Chromoxydhydrat, aber der frei gewordene Schwefel geht durch das gebildete Schwefelkalium in Lösung und bildet eine braune Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer Säure Schwefelmilch fallen lässt. Aehnlich verhält sich saures chromsaures Kali.

Besonders zu empfehlen ist die Methode, die Lösung, welche neutral oder schwach sauer ist, mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gewaschen, getrocknet, geglüht und das zurückbleibende Chromoxyd gewogen.

Nach Vohl[2]) kann die Chromsäure mittelst Oxalsäure quantitativ bestimmt werden, wobei sich Chromoxyd und Kohlensäure bilden:



$$2\,CrO_3 + 3\,C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6\,CO_2.$$

Aus dem Gewichte der Kohlensäure berechnet man die Menge der Chromsäure. Man bedient sich hierbei des Apparates und der Methode von Fresenius und Will für die Untersuchung des Braunsteins. Für je 1 Thl. Chromsäure sind $2^1/_4$ Thle. oxalsaures Natron erforderlich. Hat man ein chlorchromsaures Salz, so muss man, ehe man die Schwefelsäure übertreten lässt, dem Salze Quecksilberoxyd beimischen, um das Freiwerden von Chlor oder Salzsäure zu verhindern. Soll nach dieser Methode das Chrom in einem Chromoxydsalze bestimmt werden, so muss man zuerst das Chromoxyd in Chromsäure überführen. Dies ge-

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. IV. Jahrg. S. 32. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 398.

schicht dann nach der oben angegebenen Methode von Vohl. Der dort erhaltene, aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall bestehende Rückstand wird aufgelöst, mit Quecksilberoxyd in den Apparat gebracht und dann wie bei den chromsauren Salzen verfahren. Hat man ein Salz, worin Chromsäure gleichzeitig mit Chromoxyd vorkommt, so bestimmt man zuerst die Kohlensäure, die das Salz liefert so wie es ist, und berechnet aus deren Menge die Chromsäure; alsdann behandelt man die Flüssigkeit wie ein Oxydsalz, zieht die zuerst erhaltene Menge Kohlensäure von der zuletzt erhaltenen ab und berechnet aus der Differenz das Chromoxyd.

Schwarz[1]) reducirt die Chromsäure durch ein Eisenoxydulsalz und bestimmt aus der Differenz des oxydirten und nicht oxydirten Eisenoxyduls die Menge des vorhandenen Chroms. Hierzu mischt man eine abgemessene überschüssige Menge Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalt mit der schwach durch Schwefelsäure angesäuerten nicht zu verdünnten Lösung der chromsauren Verbindung, und bestimmt alsdann die Menge des noch vorhandenen Eisenoxyduls mittelst Chamäleonlösung. Die Differenz ergiebt die Menge des durch die Chromsäure oxydirten Eisenoxyduls. 1 Grm. Eisen entspricht 0,6045 Grm. Chromsäure. Will man diese Methode zur Analyse des chromsauren Bleioxyds anwenden, so zerreibt man dies nach Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks innigst, fügt Wasser zu und titrirt dann.

Bunsen bestimmt endlich die Chromsäure durch Zerlegung mit überschüssiger Salzsäure, wobei 2 At. Chromsäure 3 Aeq. Chlor entwickeln, welches in Jodkalium geleitet 3 Aeq. Jod frei macht, das auf volumetrischem Wege leicht und genau bestimmt wird; 3 Aeq. Jod entsprechen also 2 At. Chromsäure (s. unter Analyse, volumetrische, für starre und flüssige Körper Bd. I, S. 895). Um Chromsäure neben Schwefelsäure zu bestimmen reducirt man erstere am besten durch Kochen der trockenen Verbindung mit Salzsäure; nachdem man alsdann aus der stark verdünnten Lösung zuerst die Schwefelsäure durch einen geringen Ueberschuss von Chlorbarium und dann den Barytüberschuss durch etwas Schwefelsäure entfernt hat, fällt man das Chromoxyd durch Ammoniak.

Hat man Chromsäure neben Phosphorsäure, so fällt man letztere als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und dann die Chromsäure nach einer der oben angegebenen Weisen.

Salzsäure kann aus der schwach salpetersauren Lösung mit Silbersalpeter gefällt werden, aus dem Filtrat kann man das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch auch die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, welches durch Ammoniak niedergeschlagen werden kann.

Kieselsäure wird neben Chromsäure in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und aus der abfiltrirten Chromoxydlösung letzteres durch Ammoniak gefällt. *Hl.*

Chromalaun s. unter Schwefelsaure Salze 1ste Aufl. Bd. VII, S. 520.

Chromblei, Chrombleispath, syn. Rothbleierz.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 210.

Chrombromid: Cr_2Br_3. Das wasserfreie Bromid kann, nach Wöhler[1]), in derselben Weise dargestellt werden wie das Chlorid (s. dies) durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd mit Kohle und Stärkekleister in Bromgas. Ein Theil des Bromids sublimirt hierbei jenseits der Oxydmasse, ein anderer bleibt in und unter derselben in Krystallschuppen zurück, die aber leicht zu trennen sind.

So dargestellt bildet es schwarze halbmetallglänzende hexagonale Krystallschuppen, die mit olivengrüner Farbe durchscheinend sind und in einer gewissen Richtung einen schwachen Dichroïsmus von Roth zeigen. Beim Zerreiben wird es gelbgrün, in welcher Pulverform sich stets auch ein kleiner Theil bei der Bereitung sublimirt. In Wasser ist das reine Bromid ganz unlöslich, bei Gegenwart von Bromür löst es sich aber zu einer grünen Flüssigkeit. Von den Alkalien wird es leichter zersetzt als das Chlorid. In Wasserstoffgas wird es schon bei gelindem Erhitzen zu weissem Bromür, CrBr, reducirt, welches an der Luft rasch zu grünem Oxybromid zerfliesst.

Eine Lösung von Chrombromid wird erhalten durch Lösen von Chromoxydhydrat in Bromwasserstoff oder durch Behandeln von chromsaurem Silberoxyd mit Bromwasserstoff und Weingeist. Die Lösung liefert grüne Krystalle und wird beim Abdampfen leicht unter Bildung basischer Bromide zersetzt.

Die dem Acichlorid entsprechende Bromverbindung kann nach Rose's[2]) Versuchen nicht dargestellt werden. *Hl.*

Chromchloride. Verbindungen des Chroms mit Chlor kennen wir im isolirten Zustande zwei: das dem Oxydul entsprechende Chlorür, CrGl, und das dem Oxyd entsprechende Chlorid, Cr_2Gl_3. Das Chromsuperchlorid, $CrGl_3$, ist für sich unbekannt, kann aber mit Chromsäure verbunden als Acichlorid in der Chlorchromsäure angenommen werden.

Chromchlorür.

Einfach Chlorchrom, CrGl. Moberg[3]) hatte diese Verbindung zuerst durch Behandlung von violettem Chromchlorid mit Wasserstoff in der Glühhitze erhalten, aber nicht rein. Nach Ufer bildet sich auch Chlorür beim Glühen von metallischem Chrom in Salzsäuregas.

Péligot[4]) gelang es zuerst durch Einwirkung des Wasserstoffs auf Chlorid reines Chlorür zu erhalten. Das Wasserstoffgas muss hierzu frei von Sauerstoff und völlig trocken sein. Man leitet es zu diesem Zwecke durch eine Lösung von Zinnchlorür in Kali, dann durch Vitriolöl, hierauf über rothglühendes Kupfer und endlich über Chlorcalcium oder Schwefelsäure. Das Chlorid darf nicht zu stark erhitzt werden, da sonst eine theilweise Reduction zu Metall stattfindet.

Das Chlorür bildet weisse seideglänzende Krystalle, die sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung mit blauer Farbe lösen. Die Lösung wird an der Luft durch Bildung eines Oxychlorids schnell grün (Péligot). Kali und Natron fällen braunes Oxydulhydrat oder Oxyd-Oxydulhydrat, während Wasserstoffgas entweicht. Kohlensaures Na-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 382. — [2]) Pogg. Anual. Bd. XXVII, S. 575. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 175. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 527; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 244.

tron fällt bald ein schweres gelbes Pulver, bald einen blaugrünen Niederschlag. Ammoniak giebt einen himmelblauen Niederschlag, der an der Luft grün wird. Péligot erhielt einen grünlich weissen Niederschlag. Ein Gemenge von Ammoniak und Salmiak bildet eine blaue Flüssigkeit, welche sich an der Luft röthet. Einfach-Schwefelkalium fällt schwarzes, im Ueberschuss unlösliches Schwefelchrom. Ferrocyankalium giebt eine hellgrüne, Cyankalium eine weisse im Ueberschuss unlösliche Fällung. Schwefligsaures Kali giebt ziegelrothe Fällung. Phosphorsaures Natron erzeugt einen schön blauen Niederschlag. Essigsaures Natron warm zugesetzt, giebt eine schön rothe Lösung, die nach dem Erkalten rothe Krystalle von essigsaurem Chromoxydul ausscheidet.

Die blaue Lösung des Chromchlorürs ist eines der kräftigsten Reductionsmittel. Mit neutralem chromsauren Kali giebt sie einen braunen Niederschlag, wahrscheinlich von chromsaurem Chromoxyd. Bei einem Ueberschuss von Chlorür löst sich der Niederschlag wieder zu einer grünen Flüssigkeit. Aus einer Lösung von Quecksilbersublimat fällt Chromchlorürlösung Calomel, aus Kupferoxydsalzlösung weisses Kupferchlorür, im Ueberschuss zugesetzt rothes Kupferoxydul. Wolframsäure wird in blaues Oxyd umgewandelt, aus Goldlösungen fällt metallisches Gold, aus Zinnchlorür metallisches Zinn. Eine zinkhaltige Lösung des Chromchlorürs kann, nach Löwel [1], erhalten werden, wenn man eine Lösung von möglichst neutralem krystallisirten Chromchlorid oder Chromalaun in 3 bis 5 Thln. Wasser in eine mit Zinkkörnern fast ganz angefüllte Flasche bringt, es tritt Wasserstoffentwickelung ein, die nach einigen Stunden nachlässt. Man erhält unter theilweiser Auscheidung von Chromoxydhydrat eine schön blaue Flüssigkeit, welche, wenn man sie noch über dem Zink stehen lässt, unter langsamer Wasserstoffentwickelung und Ausscheiden eines Oxychlorürhydrates von hellgrauer Farbe nach vier bis sechs Monaten völlig entfärbt ist.

Chromchlorid.

Anderthalbfach-Chlorchrom, Cr_2Cl_3. Das wasserfreie Chromchlorid erhält man, nach Wöhler [1], durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas. Aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kienruss formt man am besten mittelst Stärkekleister kleine Kugeln, glüht diese in einem bedeckten Tiegel durch und füllt damit einen Tiegel an, dessen Boden mit einer Oeffnung durchbohrt ist, in welche man ein etwa 6 Zoll langes Stück eines engen Porcellanrohres eingekittet hat. Die nur wenig aus dem Boden ragende Mündung dieses Rohres wird mit einem ganz kleinen Tiegel überdeckt, um das Hineinfallen der Kugeln zu verhindern. In die Mündung dieses grösseren Tiegels wird dann ein zweiter umgekehrt eingesetzt und eingekittet, dessen Boden zur Abführung des Kohlenoxydgases ebenfalls mit einer kleineren Oeffnung durchbohrt ist. Dieser Apparat wird nun so auf den Rost eines gewöhnlichen Windofens gestellt, dass das Porcellanrohr unter dem Rost herausragt und hier mit dem Leitungsrohr eines Chlorentwickelungsapparates in Verbindung gesetzt werden kann. Nachdem der Apparat mit getrocknetem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd LXII, S. 11.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 148; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 233.

Chlorgas gefüllt ist, bringt man den unteren Theil zum starken Glühen und regiert nun das Feuer so, dass das entstehende Chlorid sich in dem oberen Tiegel als Sublimat condensirt. Nach beendigter Operation lässt man den Apparat im Chlorstrom erkalten, um die Bildung von Oxyd und Chromchlorür zu vermeiden. Das Chlorid muss nachher mit Wasser ausgewaschen werden, weil es vom Tiegel Chloraluminium enthält. Enthält es Chlorür, wie es der Fall ist, wenn man nicht für einen gehörig starken Chlorstrom gesorgt hat, so löst sich beim Auswaschen Chlorid.

Durch Erhitzen von Schwefelchrom in einem Strom trockenen Chlorgases kann man ebenfalls das Chlorid erhalten (Berzelius[1]).

Das wasserfreie Chlorid erscheint in prächtig pfirsichblüthrothen glänzenden glimmerartigen Blättchen, die sich auf der Haut wie Talk verreiben. Es kann mit kaltem Wasser zusammengebracht werden ohne sich im geringsten aufzulösen, fein zertheilt mit Wasser gekocht geht es langsam in die lösliche Modification über und man erhält eine grüne Lösung. Setzt man aber dem kalten Wasser nur eine sehr geringe Menge, $^1/_{4000}$ bis $^1/_{1000}$, von Chromchlorür zu, so löst sich das Chlorid sogleich unter Wärmeentwickelung auf; man erhält eine grüne Flüssigkeit, welche mit der Lösung von Chromoxydhydrat in Salzsäure identisch ist (Péligot[2]). Nach Berzelius ist die Wirkung des Chlorür eine Contactwirkung; Löwel[3]) glaubt, das Chlorür entziehe dem Chlorid 1 Aeq. Chlor und setze sich nun mit 3 Aeq. Wasser in wasserhaltiges salzsaures Chromoxyd um, während dem das durch Chlorentziehung aus dem Chlorid entstandene Chlorür wieder von neuem Chlorid zersetze u. s. f. Die Beobachtung, dass auch andere Körper, die leicht Chlor aufnehmen, wie z. B. Zinnchlorür, Kupferchlorür, die Lösung des Chromchlorids befördern, spricht nach Pelouze für Löwel's Erklärung. Barreswil nimmt an, das violette Chlorid bilde mit dem Chlorür ein violettes Doppelsalz, welches sogleich wieder in das Chlorid der grünen Modification, welches kein entsprechendes Doppelsalz bildet, und in Chlorür zerfällt. Letzteres wirkt in gleicher Weise weiter. Violettes Chlorid auf Stanniol gelegt, zerfliesst schnell unter Zerfressung des Zinns, wohl in Folge der Bildung von etwas Chlorür.

Von Schwefelsäure, sowohl verdünnter wie concentrirter und wasserfreier, wird das wasserfreie Chlorid nicht zersetzt. Auch Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser wirken nicht ein.

Von wässerigem Ammoniak wird es gar nicht, von kohlensaurem Kali und Natron und von Aetzkali beim Kochen nur schwierig angegriffen.

Mit Soda und Salpeter geschmolzen, liefert es chromsaures Alkali und Chlornatrium. Kalium, Zink etc. reduciren daraus metallisches Chrom. Im Wasserstoffstrom erhitzt, liefert es Chromchlorür unter Umständen auch metallisches Chrom (s. Chrom). An der Luft geglüht verwandelt es sich unter Chlorentwickelung in grünes Chromoxyd.

Beim Glühen in Phosphorwasserstoffgas wird es in Phosphorchrom verwandelt. Beim Erhitzen mit Schwefel oder in Schwefelwasserstoffgas liefert es Schwefelchrom. Wird es in Ammoniakgas geglüht, so bildet sich Stickstoffchrom (s. die entsprechenden Artikel).

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 79. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 150. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 150.

Löst man Chromoxyd in Salzsäure, oder übergiesst chromsaures Bleioxyd oder Silberoxyd mit verdünnter Salzsäure und etwas Weingeist und erwärmt, so erhält man eine grüne Lösung, welche die den grünen Chromoxydsalzen entsprechende Modification des Chromchlorids enthält. Beim Verdampfen dieser Lösung bleibt ein nicht krystallisirender dunkelgrüner Syrup zurück, der, bei 100° C. in einem Strom trockener Luft getrocknet, eine grüne Masse ergiebt: $Cr_2 Cl_3 + 9 HO$ (Moberg [1]). Die grüne Lösung giebt, im luftleeren Raume verdunstet, grüne körnige Krystalle: $Cr_2 Cl_3 + 2 HO$ (Peligot [2]).

Wird das wasserhaltige Chlorid in einem Strom von Salzsäuregas oder Chlorgas bis 250° C. erhitzt, so verliert es sein Wasser und liefert pfirsichblüthrothe zarte Blättchen, die löslich in Wasser, ja zerfliesslich sind. In diesen Gasen stärker erhitzt, fängt es dagegen an zu sublimiren, das sublimirte Chlorid ist dann auch unlöslich. An der Luft erhitzt, kann das wasserhaltige Chlorid nicht ohne Zersetzungen von seinem Wasser befreit werden, es bildet sich zuerst ein lösliches, dann ein unlösliches Oxychlorid, und endlich bleibt nur grünes Chromoxyd.

Nach Löwel's [3]) Ansicht kann das Chlorid als solches nicht in Auflösung existiren, es verwandelt sich stets in salzsaures Oxyd. $Cr_2 O_3 + 3 H Cl$.

Aus den grünen Auflösungen des Chromchlorids wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd zuerst nur zu $^2/_3$ abgeschieden; beim Stehenlassen allmälig, beim Kochen aber sogleich vollständig gefällt. Péligot nahm als Grund der Erscheinung an, das Chlor sei nur zum Theil in Form von Salzsäure, anderntheils in Form von Oxychlorid vorhanden, welches letztere dem Silbersalze Widerstand leiste. Berzelius erklärt die Thatsache mit der Neigung der Chromoxydsalze, lösliche Doppelsalze zu bilden. Otto nimmt an, dass salpetersaures Chromoxyd Chlorsilber in Lösung behalte.

Um eine den rothen oder violetten Lösungen der Chromoxydsalze entsprechende Chromchloridlösung zu erhalten, kann man eins von den violetten Chromoxydsalzen mit Alkali fällen und das Hydrat in Salzsäure lösen. Löwel erhielt sie durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung des violetten Schwefelsäure-Salzes mit Chlorbarium. Aus diesen Lösungen fällt Silbernitrat alles Chlor. Beim Kochen der Lösung wird dieselbe grün und nun fällt Silbersalz wieder nur das Chlor theilweise.

Chromoxychloride.

Basische Chromchloride. Dampft man die grüne Chromchloridlösung bei 120° C. ein, so erhält man, nach Moberg, $4 Cr_2 Cl_3 . Cr_2 O_3 + 24 HO$, eine röthliche aufgeblähte Masse, welche bei Behandlung mit Wasser einen rothen Rückstand hinterlässt, der sich jedoch in der Wärme schnell auflöst. Vielleicht ist dieses viertelbasische Chromchlorid ein Gemenge von Chlorid mit dem halbbasischen Chlorid. Dieses, nach Moberg $2 Cr_2 Cl_3 . Cr_2 O_3 + 8 HO$, nach

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 175. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 475. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 38.

Löwel $3Cr_2O_3 . 6HCl + 2HO$, nach Péligot[1]) $= Cr_2O_2Cl . HCl + HO$, bildet sich beim Erhitzen der Masse auf 150° C., es bläht sich noch mehr auf, fällt aber beim Umrühren zu einem röthlichen grauen Pulver zusammen, welches zerfliesslich ist. Dieses, dem löslichen basisch-schwefelsauren Chromoxyd entsprechende basische Chlorid konnte nicht durch Kochen von Salzsäure mit überschüssigem Chromoxydhydrat hervorgebracht werden, man erhält nur reines Chlorid in Lösung. Wird das bei 150° C. erhaltene basische Chlorid noch stärker erhitzt, so färbt es sich ohne sich aufzublähen mehr und mehr dunkel. Bis nahe zum Glühen erhitzt, löst es sich nur noch theilweise in Wasser. Das Ungelöste ist zweifach-basisches Chlorid, $Cr_2Cl_3 . 2Cr_2O_3$ (Cr_2O_2Cl), es ist ähnlich wie das wasserfreie neutrale schwefelsaure Chromoxyd im Tageslichte grau roth, bei Lampenlicht grün. Durch länger fortgesetztes Glühen wird die Masse ganz und gar in grünes Oxyd verwandelt.

Fällt man die Lösung von grünem Chromchlorid mit Baryt, bis der entstehende Niederschlag constant bleibt, dampft die vom Niederschlag getrennte grüne Flüssigkeit zur Trockene ein und behandelt den bleibenden Rückstand mit Weingeist, so erhält man, nach Péligot, ein Oxychlorid, $Cr_2O_2Cl + 3HO$, in Lösung, welches beim Verdunsten des Weingeistes im luftleeren Raume als eine grüne zerfliessliche Masse zurückbleibt. Wird dieselbe bei 120° C. getrocknet, so löst sie sich alsdann nur schwer in Wasser. Er erhielt dieselbe Verbindung durch Kochen der grünen Chromchloridlösung mit Chromoxydhydrat, oder durch länger fortgesetztes Kochen von verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Chromoxydhydrat.

Das Chromchlorid bildet mit anderen Chlorverbindungen Doppelchloride, $RCl + Cr_2Cl_3$, von denen nur die mit Kalium, Natrium und Ammonium untersucht sind. Man erhält dieselben, wenn man das zweifach-chromsaure Salz der Base mit überschüssiger Salzsäure und Weingeist mischt, im Wasserbade verdunstet, bis die Masse violett geworden ist. An der Luft zerfliessen sie und werden grün, mit wenig Wasser übergossen lösen sie sich mit tief gelb rother Farbe, welche in kurzer Zeit in rein Chromgrün übergeht. Wird die Lösung sodann der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiesst daraus zuerst das alkalische Chlorür an und das Chromchlorid bleibt als grüner Syrup zurück. Diese Doppelchloride gehören demnach der violetten Modification der Chromoxydsalze an, zersetzen sich aber in Wasser sofort in Chloralkalimetall und Chromchlorid der grünen Modification, welches ein ähnliches Doppelsalz nicht bildet. Wird das durch langsame Verdunstung zersetzte Doppelsalz mit Salzsäure vermischt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so wird das Doppelsalz wieder gebildet. Werden die trockenen Doppelchloride mit wasserfreiem Alkohol übergossen, so löst dieser daraus grünes Chromchlorid auf und scheidet ein schön rosenrothes Salzmehl ab, welches im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, nach Berzelius $= 3RCl + Cr_2Cl_3$.

Die Lösung des braunen Chromoxyds, Superoxyds oder chromsauren Chromoxyds (s. unter Chromoxyde) in kalter Salzsäure kann man als eine Superchlorürlösung ansehen, wie die braune stark oxydirend wirkende Lösung, welche man beim Eintragen von Chromsäure in Salz-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 476.

säure erhält, als Lösung des Superchlorids betrachtet werden kann. Beim gelinden Erwärmen entweicht Chlor und Chromchlorid bleibt zurück.

Ein der Chromsäure entsprechendes Oxychlorid ist die

Chlorchromsäure.

Chromacichlorid, Chromsaures Chromsuperchlorid: $CrGl_3 . 2 CrO_3$ oder CrO_2Gl. Von Berzelius[1]) entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 Thle. verknistertes Kochsalz mit 16,9 Thln. neutralem chromsauren Kali zusammengeschmolzen, und die nach dem Erkalten in Stücke zerschlagene Masse in einer tubulirten Retorte mit 30 Thln. concentrirter am besten rauchender Schwefelsäure übergossen. Es tritt sogleich eine lebhafte Einwirkung ein, so dass in kurzer Zeit die dabei gebildete Verbindung, ohne Anwendung weiterer Wärme, in die wohl abgekühlte Vorlage überdestillirt. Beim spätern Erhitzen wird das Destillat leicht durch eine Chromsäure und Schwefelsäure haltende Verbindung verunreinigt (Wöhler[2]).

Bringt man in ein Retörtchen ein trockenes Gemenge von wasserfreier Chromsäure und wasserfreiem Eisenchlorid in äquivalenter Menge und erwärmt, so füllt sich alsbald dasselbe mit dunkelrothen Dämpfen, welche sich im Halse zu rothen Tropfen verdichten. Man kann auf diese Weise leicht grössere Mengen von Chromacichlorid darstellen (Geuther[3]).

Das Chromacichlorid ist eine prächtig blutrothe, bei auffallendem Lichte schwarz erscheinende leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,71 specif. Gewicht, die bei 118° C. siedet. An der Luft verbreitet sie einen gelbrothen Dampf von 5,48 specif. Gewicht. Dieselbe greift das Quecksilber lebhaft an, verpufft mit Phosphor, entzündet Schwefel, Alkohol und Terpentinöl und andere oxydirbare namentlich organische Körper, zersetzt Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak mit Feuererscheinung. Beim Destilliren von Chromacichlorid mit Phosphorsuperchlorid entweicht Chlorgas und es bildet sich eine kleine Menge Chromchlorid, während der grösste Theil des Acichlorids unverändert überdestillirt. Mit Chlorgas bildet sie eine feste braune Masse, Jod wird davon aufgelöst. Wird das Chromacichlorid in Wasser getröpfelt, so hält es sich einige Augenblicke unverändert, bald indessen erfolgt eine heftige Reaction und unter bis zum Blasenwerfen gehender Erhitzung bilden sich Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure.

Wenn man den Dampf des Chromacichlorids durch ein schwach glühendes Glasrohr leitet, so wird es zersetzt, indem krystallinisches Chromoxyd (s. d. Art.) gebildet wird.

Eine Verbindung der Chlorchromsäure mit Kali ist das

Zweifach-chromsaure Chlorkalium, chlorchromsaure Kali: $KGl . 2 CrO_3$ oder $KO . CrO_3 . CrO_2Gl$, oder $3 (KO . CrO_3) + (CrGl_3 . 2 CrO_3)$. Man erhält diese von Péligot[4]) entdeckte Verbindung, wenn man eine wässerige Auflösung von saurem chromsauren Kali mit Salzsäure einige Zeit im Sieden erhält, oder wenn man eine gesättigte Auflösung von Chlorkalium mit chromsaurem Chromchlorid

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. VII, S. 321. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 343. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 239. — [4]) Journ. de pharm. Juin. 1833; Schweigg. Journ Bd. LXVIII, S. 340.

vermischt. Beim Erkalten der heissen concentrirten Auflösung krystallisirt sie in rothen durchsichtigen nicht zerfliesslichen geraden Prismen mit quadratischer Basis. Wenn man neutrales chromsaures Kali in mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser löst, und dann Chromacichlorid in dem durch die Zusammensetzung gegebenen Gewichtsverhältniss allmälig zusetzt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen krystallinisch (Geuther[1]). Von reinem Wasser werden diese Krystalle zersetzt, indem sie weiss und trübe werden; aus der Auflösung schiessen wieder Krystalle von zweifach-chromsaurem Kali an. In Salzsäure haltendem Wasser kann die Verbindung dagegen ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Analoge Verbindungen erhielt Péligot auf dem nämlichen Wege mit Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Salmiak. *Hl.*

Chromchlorit nannte R. Hermann[2]) ein fasriges Mineral aus Lancaster-County in Texas, nach der Analyse eine fasrige Abänderung des Klinochlor oder des Kämmererit, welche schmale Gänge im Chromeisenerz bildet, die Fasern sind parallellaufend und ziemlich fest verwachsen, nicht biegsam und leicht zerbrechlich. Auf dem frischen Bruche ist das Mineral wenig seidenartig glänzend, Farbe lichtveilchenblau ins Röthliche, das Pulver pfirsichblüthroth. Härte = 1,0 bis 3,0; specif. Gewicht = 2,63. Im Kolben giebt es Wasser, mit Flüssen Chromreaction. *K.*

Chromcitronsäure, Chromoxalsäure, Chromschleimsäure, Chromweinsäure. Malaguti[3]) nahm an, dass Chromoxyd (und ähnlich Antimonoxyd) sich mit organischen Säuren, wie Citronsäure und anderen, zu gepaarten Säuren verbinde, die dann mit Basen Salze bilden; er betrachtet die betreffenden Doppelsalze, z. B. von citronsaurem Chromoxyd mit citronsaurem Kali oder den betreffenden oxalsauren, weinsauren Salzen u. s. w., als chromcitronsaures Kali, chromoxalsaures Kali u. s. w. (s. die Salze der Citronsäure, Oxalsäure u. s. w.).

Chromcyanide. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt nur das Chromcyanür, Cr Ɇy, und das Chromcyanid, Cr_2 $Ɇy_3$, bekannt, sie sind namentlich von Berzelius untersucht.

Chromcyanür.

Einfach-Cyanchrom, Cr Ɇy, wird als weisser Niederschlag erhalten beim Eingiessen einer luftfreien wässerigen Lösung von Chromchlorür in Cyankalium. Es ist unlöslich in Cyankalium, oxydirt sich rasch an der Luft und wird graugrün.

Chromcyanid.

Anderthalb-Cyanchrom: Cr_2 $Ɇy_3$. Tröpfelt man Chromchlorid in eine Lösung von eisenfreiem Cyankalium, so erhält man einen grauweissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Cyankalium nicht

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 240.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 21.
[3]) Compt. rend. T. XVI, p. 456; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 294.

löst. Tropft man umgekehrt das Cyankalium in das Chlorid, so löst sich der Niederschlag anfangs (leichter in der Wärme als in der Kälte) mit unverändert grüner Farbe wieder auf, wird aber bei weiterem Zusatz permanent. Das gefällte Chromcyanid ist blaugrau und wird beim Waschen und Trocknen etwas dunkler. Aus einer weingeistigen Lösung von Chromchlorid durch Cyankalium gefällt, ist es gelatinös und dunkel violett, nach dem Waschen und Trocknen schwarz und hat einen glasigen Bruch, giebt aber wie das aus Wasser gefällte ein blaues Pulver. Das Chromcyanid kann bei Luftabschluss ohne Zersetzung stark erhitzt werden. In einem Strom von Wasserstoffgas bei etwa 200° C. getrocknet, schrumpft es stark zusammen und kann dann im Wasserstoff zum Rothglühen erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Es löst sich hierauf beinahe vollständig in Salzsäure mit grüner Farbe, Ammoniak fällt es wieder als blaugraues Cyanid. Das noch feuchte Cyanid löst sich in Säuren, selbst in Essigsäure mit grüner Farbe auf. Durch Kali wird es in der Wärme zersetzt, es scheidet sich Chromoxydhydrat ab, während die Lösung Kalium-Chromidcyanür enthält, welche Verbindung sich auch beim Lösen von Chromcyanid in Cyankalium bildet (s. Chromidcyan S. 1217). *Hl.*

Chromeisenerz, Chromit, Chromeisenstein, Chromoxyd-Eisenoxydul, Eisenchrom, octaëdrisches Chromerz, *Fer chromaté*, *Chromate de fer*, *Chromate of Iron*, *chromiferous oxydulated Iron*, *Ferro cromato.* Die Zusammensetzung des Minerals wird in Folge mehrfacher Analysen durch die Formel $RO.R_2O_3$ ausgedrücht, worin R vorherrschend Eisenoxydul mit Magnesia, auch Chrom- und Manganoxydul, R_2O_3 vorherrschend Chromoxyd und Thonerde ausdrückt. Analysen dieses besonders in Serpentin und körnigem Kalk eingewachsen, eingesprengt, nesterartig, als Gangtrümer und lagerartig vorkommenden Minerals wurden mehrfach gemacht. So analysirte Klaproth[1]) den von Kraubat in Steiermark, Berthier[2]) den von St. Domingo und von den Barehills bei Baltimore in Nord-Amerika, Laugier[3]) den aus Sibirien, F. v. Kobell[4]) den von Röraas in Norwegen, Seybert[5]) den von Baltimore und von Chester in Pennsylvanien, Abich[6]) den von Baltimore, Moberg[7]) den von Beresowsk am Ural, L. E. Rivot[8]) den von Baltimore, X. Landerer[9]) den von Euböa und von Skyro, T. H. Garrett und J. Starr[10]) den von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien, Becchi[11]) den von Volterra in Toskana, T. S. Hunt[12]) den von Bolton in Canada, O. Dieffenbach[13]) verschiedene aus Nordamerika. Gewöhnlich derb, in krystallinisch körnigen Aggregaten und eingesprengt vorkommend, selten krystallisirt, Octaëder bildend mit unvollkommener Spaltbarkeit parallel den Octaëderflächen und mit muschligem bis unebenem Bruche. Bräunlich schwarz, Strichpulver braun, halbmetallisch-glänzend mit Neigung in Wachsglanz, undurchsichtig, spröde;

---

[1]) Desselben Beiträge. Bd. IV, S. 132. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 59. — [3]) Annal. du Mus. d'hist. nat. T. VI. — [4]) Dessen Charakteristik Bd. II, S. 255. — [5]) Sillim. Amer. Journ. T. IV, p. 321. — [6]) Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 335. — [7]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 bis 1848, S. 1166. — [8]) Annal. de chim. et de phys. T. XXX, p. 200. — [9]) v. Leonh. Jahrb. f. Mineral. 1850, S. 682. — [10]) Sillim. Amer. Journ. T. XIV, p. 45. — [11]) Ebend. T. XIV, p. 62. — [12]) Rammelsberg, Handwörterb. vgl. Suppl. S. 88. — [13]) v. Leonh. N. Jahrb. f. Mineral. 1855, S. 533.

Härte = 5,5; specif. Gewicht = 4,4 bis 4,5; schwach oder gar nicht magnetisch. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, stärker magnetisch werdend, mit Borax und Phosphorsalz heiss auf Eisen, kalt auf Chrom reagirend; in Säuren unlöslich. *K.*

Chromeisenstein, syn. Chromeisenerz.

Chromerze sind Minerale mit wesentlichem Chromgehalt, die zur Darstellung des Chroms benutzt werden. Da jedoch der Vauquelinit, Phönicit, Krokoit und Tossait gleichzeitig wegen ihres Bleigehaltes zu den Bleierzen gehören, so sind als eigentliche Chromerze nur das Chromeisenerz und der Chromocker zu nennen.

Chromfluoride. Das Chrom verbindet sich mit dem Fluor in zwei Verhältnissen und bildet damit ein Fluorid und ein Superfluorid. Chromsuperfluorür nennt Berzelius die Auflösung des braunen Chromoxyds (s. Chromoxyde) in Fluorwasserstoffsäure; dieselbe ist roth und giebt beim Eintrocknen ein rosenrothes Salz, das unverändert vom Wasser wieder aufgelöst und von Ammoniak mit brauner Farbe gefällt wird.

Chromfluorid.

Cr_2F_3, wird nach Deville[1]) erhalten, indem man trockenes nicht geglühtes Chromoxyd mit überschüssiger Flusssäure behandelt und die getroknete Masse in einem Platintiegel sehr stark erhitzt. Es ist dunkelgrün, schmilzt bei hoher Temperatur und ist selbst bei der Schmelzhitze des Stahls nur sehr wenig flüchtig. Bei Anwendung der höchsten durch eine Gebläselampe hervorzubringenden Temperatur erhielt Deville dasselbe auch sublimirt in glänzenden Reguläroctaëdern.

Berzelius erhielt es als grüne krystallische Salzmasse.

Die Doppelfluoride von Chrom mit Kalium, Natrium und Ammonium, sind grüne schwer lösliche Verbindungen.

Chromsuperfluoride.

CrF_3 [2]). Diese von Unverdorben entdeckte Verbindung wird erhalten, wenn man 4 Thle. geglühtes chromsaures Bleioxyd mit 3 Thln. reinem geglühtem Flussspathpulver und mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure vermischt und in einem Destillirapparate von Blei oder Platin gelinde erwärmt. Es entwickelt sich ein rothes Gas, welches, durch eine stark abgekühlte Röhre von Blei geleitet, sich in vollkommen trockenen Gefässen zu einer blutrothen stark rauchenden Flüssigkeit verdichtet, die in wenig erhöheter Temperatur wieder gasförmig wird. Es ist schwierig, die Eigenschaften des Chromfluoridgases zu studiren, da es

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 197.

[2]) Rose nahm die Zusammensetzung der Verbindung zu CrF_5 an, weil sie mehr Fluor enthält als der Formel CrF_3 entspricht, und weil sie bei Zersetzung durch Wasser neben Chromsäure und Flusssäure auch Sauerstoffgas giebt. Berzelius glaubt, dass die Ursache des grösseren Gehalts an Fluor in einer Beimengung von Fluorwasserstoff liege, und dass der beim Auflösen des Chromfluoriddampfes in Wasser auftretende Sauerstoff dem Dampf beigemengt sei, da der Rückstand von der Darstellung des Fluorids immer Chromoxyd enthält.

ohne Zersetzung nur in Metallgefässen aufgefangen werden kann, weil es sich mit Kieselsäure sogleich unter Bildung von Fluorsilicium zersetzt. Glascylinder, die inwendig mit Harz überzogen sind, widerstehen jedoch einige Zeitlang der zersetzenden Einwirkung des Fluors.

Das rothe Chromfluoridgas bringt beim Einathmen heftiges Husten und Brustbeschwerden hervor; es bildet in der Luft einen dicken Rauch, der an den Rändern orangegelb erscheint, was von Chromsäure herrührt, die durch die Feuchtigkeit der Luft niedergeschlagen wird. Die Leichtigkeit, womit das Chromfluorid, in Berührung mit Wasser, sich in Chromsäure und flüchtige Fluorwasserstoffsäure zersetzt, bietet das beste Mittel zur Darstellung der reinen Chromsäure (s. d. Art.) dar. Mit Ammoniak zusammengebracht zersetzt, es sich, nach Berzelius, mit schwacher Explosion in Stickgas, Wasser und Flusssäure; nach Unverdorben verbindet sich das Fluorid mit Ammoniak zu einem gelben flüchtigen Körper; Metalle und andere oxydirbare unorganische oder organische Körper nehmen daraus Fluor fort und bilden Chromfluorid. *Hl.*

Chromgelb. Diese viel benutzte Farbe, im Wesentlichen neutrales chromsaures Bleioxyd, kommt als Citrongelb, Neugelb, Leipziger Gelb, Pariser Gelb und unter anderen Namen im Handel vor. Es wird durch Zersetzen von Bleisalz mit chromsaurem Kali dargestellt; man fällt für die feineren Sorten neutrales essigsaures Blei mit neutralem chromsauren Kali, zur Darstellung von gewöhnlichem Chromgelb digerirt man frisch gefälltes kohlensaures oder schwefelsaures Blei (als Nebenproduct bei Bereitung von Alaunbeize erhalten) oder Chlorblei mit gelöstem neutralen oder saurem chromsauren Kali. Durch Abwaschen mit Wasser werden die löslichen Salze entfernt, der Rückstand wird bei mässiger Temperatur getrocknet. Nach Anthon sind zur Zersetzung von 100 Thln. schwefelsaurem Blei 25 Thle., von 100 Thln. Chlorblei 27 Thle. rothes chromsaures Kali erforderlich.

Das Chromgelb zeigt nach der Art seiner Darstellung sehr verschiedene röthlich gelbe oder hellgelbe Nüancen; es enthält oft schwefelsaures Blei beigemengt. Das Cölner Gelb ist ein solches Gemenge von chromsaurem und schwefelsaurem Blei mit schwefelsaurem Kalk, welches durch Fällen von gemengtem salpetersauren Kalk und Blei mit einem Gemenge von schwefelsaurem Natron und chromsaurem Kali erhalten wird.

Das Chromgelb wird oft mit Kreide, Gyps, Schwerspath, Thon, schwefelsaurem Blei u. a. Substanzen versetzt, theils um des geringen Preises wegen, theils um der Farbe mehr Körper zu geben.

Das Chromgelb ist am Licht und an der Luft sehr haltbar, durch Schwefelwasserstoff wird es gebräunt; Zinnsalz, schweflige Säure reduciren es; Basen färben es orange oder roth durch Bildung von basischem Salz (s. Chromroth), es wirkt giftig; es findet als Oel- und Wasserfarbe zum Lackiren eine vielfache Anwendung, es lässt sich mit vielen anderen Farben ohne Zersetzung mischen, mit Berlinerblau giebt es ein grünes Gemenge, den grünen Zinnober oder Chromgrün. In der Kattundruckerei wird Chromgelb in den Geweben selbst erst gebildet, indem man die Zeuge zuerst mit Bleisalz beizt, und dann in ein Bad von chromsaurem Kali bringt. Für Woll- und Seidenfärberei ist das Chromgelb weniger geeignet. *Fe.*

Chromglimmer nannte Breithaupt einen smaragdgrünen,

perlmutterartig glänzenden Glimmer aus dem Pinzgau dessen nähere Verhältnisse nicht bekannt sind. *K.*

Chromgrün. Wird als Farbe benutzt, und man bezeichnet so theils das Chromoxyd oder das aus borsaurem Salz dargestellte Oxydhydrat (s. S. 1224), häufiger ein Gemenge von Chromgelb mit Berlinerblau.

Chromidcyan, Chromocyan. Ein dem Ferridcyan analoges zusammengesetztes Racikal Cr_2Ey_6 = Crdy, welches für sich nicht bekannt ist. Seine Verbindungen, R_3.Crdy, enthalten analog den Ferridcyanüren die Elemente von Chromcyanid und einem anderen Metallcyanid, 3 R Ey + Cr_2Ey_3, und lassen sich daher als Doppelverbindungen ansehen; so gut wie bei den Ferridcyanmetallen haben wir sie aber richtiger als ein eigenthümliches Radical $Cr_2 Ey_6$ enthaltend anzusehen. Die Chromidcyanüre sind von Böckmann zuerst dargestellt und untersucht. Sie sind aber nur unvollständig bekannt.

Kalium-Chromidcyanür, Chromcyanid-Kaliumcyanür: K_3.Crdy. Von Böckmann entdeckt. Es bildet sich bei Behandlung von Chromcyanid mit Cyankalium, oder bei Einwirkung von Kali und Blausäure oder von überschüssigem Cyankalium auf Chromoxydhydrat.

Zur Darstellung dieses Salzes digerirt Böckmann frisch gefälltes Chromoxydhydrat mit Kalilauge und überschüssiger Blausäure; aus der braungefärbten Lösung krystallisirt das Chromidcyankalium beim Verdunsten an freier Luft.

Dasselbe Salz wird durch Digeriren von frisch gefälltem Chromcyanid mit Cyankaliumlösung im Wasserbade bei Abschluss der Luft erhalten; durch Fällen der Lösung mit Alkohol, Lösen des Niederschlags in wenig Wasser und Verdunsten an der Luft erhält man das Salz in weingelben wasserfreien Krystallen, die isomorph mit rothem Blutlaugensalz sind, besonders treten die Flächen $\infty P . + P - P [P \infty]$ auf. Das Salz löst sich in Wasser, die wässerige Lösung wird weder durch Erhitzen noch durch Zusatz von verdünnter Säure zersetzt. Es fällt die meisten Metallsalze, aber nicht das salpetersaure Bleioxyd und die Eisenoxydsalze; die Eisenoxydulsalze werden roth gefällt.

Ammonium-Chromidcyanür, wird durch Sättigen der Wasserstoffverbindung mit Ammoniak und Abdampfen in Krystallen erhalten, die isomorph sind mit der Kaliumverbindung.

Blei-Chromidcyanür wird beim Fällen des Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei erhalten; der Niederschlag ist weiss, wird aber beim Trocknen bläulich.

Eisen-Chromidcyanür wird aus Eisenoxydulsalzen als ziegelrother Niederschlag erhalten.

Kobalt-Chromidcyanür ist ein blauer Niederschlag.

Silber-Chromidcyanür wird als gelblicher Niederschlag erhalten und ist nach dem Trocknen blassroth.

Wasserstoff-Chromidcyanür lässt sich durch Zersetzen der Silber- oder Bleiverbindungen mit Schwefelwasserstoff erhalten.

Zink-Chromidcyanür ist ein weisser nach dem Trocknen bläulicher Niederschlag. *Fe.*

Chromit, syn. Chromeisenerz.

Chromjodide. Chromjodid: Cr_2I_3. Eine Lösung desselben wird in ähnlicher Weise wie die Bromidlösung erhalten (s. d. Art.). Dieselbe ist grün und giebt beim Verdunsten einen grünem Glas ähnlichen Rückstand, der beim Erkalten in kleine Stücken zerspringt. Löst sich nicht in kaltem Wasser, aber sehr leicht in warmem, woraus sich das Jodid beim Erkalten nicht wieder abscheidet.

Ein Chromsuperjodid ist bis jetzt noch nicht bekannt.

Giraud[1]) giebt an, dass man durch Destillation von 33 Thln. chromsaurem Kali und 165 Thln. Jodkalium mit 70 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein granatrothes öliges Liquidum erhalte, welches schwerer als Wasser ist, und sich bei ungefähr 130° C. wieder in Dampf verwandelt. Es würde dies vielleicht ein Oxyjodid sein. Rose konnte die Verbindung nicht erhalten. Inglis erhielt beim Mischen von doppelt-chromsaurem Kali mit überschüssigem Jodwasserstoff neben freiem Jod einen schwarzen trocken dem Kinogummi ähnlichen Niederschlag, der in Wasser mit grüner Farbe sich löste. *Hl.*

Chromocker, grünes Chromoxyd, *Chrome oxidé*, *Chrome oxidé natif*, *Oxide chromique*, *Oxide of Chrome*, findet sich bisweilen als Ueberzug, Anflug, derb, nierenförmig, meist als erdige Substanz von gelblich grüner Farbe, doch selten rein, meist mit Thon gemengt, so dass die als Chromocker analysirten Substanzen meist nur wenig Chromoxyd enthalten, wie die Analysen von Drappiez[2]) des von Creuzot in Frankreich, von Duflos und Zellner[3]) des von Halle und Waldenburg in Schlesien, von Hisinger[4]) des von Martenberg in Dalarne in Schweden, von E. Wolff[5]) des von Halle gezeigt haben.

Zu bemerken ist auch, dass der auf dem Nadelerz vorkommende Wismuth haltige grüne Ueberzug anfangs für Chromocker gehalten wurde.

Auch erdiger Vauquelinit von Katharinenburg in Sibirien wurde für Chromocker ausgegeben[6]), und es ist dies wahrscheinlich dasselbe Mineral, welches Chromphosphorkupferbleispath genannt wurde. Dasselbe von Beresowsk in Sibirien wurde von J. John[7]) untersucht, und enthält ausser chromsaurem Bleioxyd noch Chromsäure, Phosphorsäure, Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w. Es bildet traubige Ueberzüge mit kleinen eingewachsenen Prismen und ist zum Theil faserig, pistazien- bis zeisiggrün, im Bruche leber- bis olivenbraun, bis schwarz, matt oder wenig glänzend, undurchsichtig. Das Strichpulver ist hellzeisiggrün, die Härte = 2,5. Vor dem Löthrohre decrepitirt das Mineral stark, zerfällt im Glasrohre zu schwarzem Pulver, schmilzt auf Kohle unter gelindem Schäumen zu kleinen Kügelchen, welche endlich zu Bleikörnern reducirt werden. Mit Borax giebt es eine smaragdgrüne Perle. In Salz- oder Salpetersäure ist es löslich, chromgelbes Pulver als Rückstand hinterlassend. Aus Allem geht hervor, dass das Mineral ein unreiner Vauquelinit ist, wie auch die Mengenverhältnisse der Analyse dies bekunden. *K.*

---

[1]) Lond. and Edinb. phil. Magaz. 1838. April. p. 321. — [2]) Journ. de min. T. XXVII, p. 362. — [3]) Schweigg. Journ. Bd. LXIV, S. 251. — [4]) Afhandl. i Fys., Kemi och Min. T. IV, p. 352. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 193. — [6]) Scherer, in Kastner's Archiv Bd. XV, S. 221. — [7]) v. Leonh. N. Jahrb. f. Mineral. 1845, S. 67.

Chromocyan. Das dem Ferrocyan entsprechende Radical ist bis jetzt nicht bekannt.

Chromogene (von χρῶμα, Farbe, und γεννάω, ich entstehe) nennt man verschiedene für sich farblose Stoffe, die bei ihrer Zersetzung durch Oxydation, Gährung u. s. w. gefärbte Zersetzungsproducte geben, wie z. B. die Flechtensäure. Hope nahm ursprünglich an, dass alle Pflanzentheile ein solches farbloses Chromogen enthalten, welches sich leicht zersetze und dabei in durch Säuren roth werdendes Erythrogen und durch Basen gelb werdendes Xanthogen zerfalle.

Chromorange. Unter diesem Namen wird ein Chromroth haltendes Chromgelb (s. S. 1230) bezeichnet.

Chromoskop nennt Stammer[1]) ein Instrument, um den Grad der Färbung von Flüssigkeiten, Zuckerlösungen, zu bestimmen. Das Instrument besteht im Wesentlichen aus zwei Röhren, welche neben einander liegen, und von denen die eine leicht verlängert werden kann. Diese letztere enthält die zu untersuchende Lösung; die andere feste Röhre die Normalflüssigkeit, eine Huminlösung, durch Einwirkung von Schwefelsäure aus Zucker dargestellt. Die Röhren sind ähnlich wie die bei den Polarisationsinstrumenten gebräuchlichen; sie werden beide gleichzeitig gegen einen weissen Hintergrund betrachtet. Die Brauchbarkeit des Instruments ist noch nicht durch die Erfahrung erprobt, seine Anwendung eine beschränkte, daher wir hier eine nähere Beschreibung unterlassen, deshalb auf die Abhandlung verweisend. *Fe.*

Chromoxalsäure s. unter **Chromcitronsäure** S. 1212.

Chromoxyd, Grünes Chromoxyd, Chromgrün, *Protoxyde de Chrome*: Cr_2O_3. Das Chromoxyd findet sich im Chromeisenstein und Chromocker, es bildet sich beim Glühen von Chrom an der Luft, beim Erhitzen von Chromoxydhydrat, so wie durch Zersetzung von Chromsäure und einzelnen chromsauren Salzen.

Man hat eine grosse Zahl von Vorschriften, die Chromoxyd von verschiedener Beschaffenheit, theils amorph theils krystallinisch, geben.

Amorphes Oxyd. Man glüht chromsaures Kali in einem Kohlentiegel mit Kohlenpulver oder Kienruss gemengt, löst das gebildete Chromoxyd-Kali in kaltem Wasser, erhitzt das Filtrat zum Kochen, filtrirt das niederfallende Oxydhydrat ab, wäscht es aus und glüht (Berthier[2]).

1 Thl. chromsaures Kali wird mit etwa 1 Thl. Salmiak und mit etwas kohlensaurem Natron gemischt, man glüht das Gemenge so lange noch Dämpfe entweichen und laugt aus. Die Chromsäure wird hierbei desoxydirt unter Bildung von Chlorkalium, Wasser und Stickgas (Wöhler[3]). Böttger[4]) erhitzt zweifach-chromsaures Ammoniak in einem Porcellan- oder Platinschälchen über der Lampe. Es tritt dabei eine sehr energische von Feuererscheinung begleitete, indessen völlig gefahrlose Reaction ein. Die Krystalle blähen sich auf, und nach allen

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 341. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 56. — [3]) Pogg. Annal. Bd. X, S. 46. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 339.

Richtungen quillt grünes voluminöses Chromoxyd hervor, welches das Aussehen von aufgerollten Theeblättern zeigt.

Gleiche Theile zweifach-chromsaures Kali und Schwefel werden zum Glühen erhitzt, und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Der Schwefel desoxydirt die Chromsäure, es entweicht schweflige Säure, und es entstehen schwefelsaures Kali und Schwefelkalium (Lassaigne[1]).

Nach Barian[2]) erhält man sehr reines für Glas- und Porcellanmalerei geeignetes Chromoxyd, wenn man ein Gemenge aus 4 Thln. saurem chromsauren Kali mit 1 Thl. Stärke in einem Tiegel gut durchglüht, das gebildete kohlensaure Kali auswäscht, und nun nochmals zum Glühen erhitzt.

Ein prachtvoll hellgrünes pulverförmiges Chromoxyd erhielt Böttger (a. a. O.) dadurch, dass er ein Gemenge von 48 Thln. Schiesspulver mit 240 Thln. trockenem doppelt-chromsauren Kali und 5 Thln. trockenem Salmiak in Form eines Kegels aufschichtete (durch Eindrücken in ein Weinglas und sorgfältiges Herausschütteln) und darauf ein Stück brennenden Schwammes legte, wodurch die Masse sich entzündet und langsam von der Spitze bis zur Basis verglimmt. Die rückständige grauschwarze Masse mit Wasser ausgelaugt giebt Chromoxyd.

Erhitzt man chromsaures Quecksilberoxydul, so erhält man, indem Quecksilberdämpfe und Sauerstoff entweichen, als Rückstand Chromoxyd von vorzüglich schöner Farbe. Nach Otto ist dies so erhaltene Oxyd um so schöner grün, je besser bei seiner Darstellung die Luft ausgeschlossen wird, weil die durch Einwirkung der Luft erfolgende oberflächliche Umwandlung in braunes Oxyd die Farbe beeinträchtigt.

Auch Chromchlorid an der Luft erhitzt, liefert, nach Liebig[3]), unter Entwickelung von Chlor sehr schön grünes Chromoxyd.

Krystallisirtes Chromoxyd. Nach Wöhler[4]) erhält man das Chromoxyd in Krystallen, wenn man den Dampf von Chlorchromsäure langsam durch eine schwach glühende Glasröhre leitet, die man mit Blech umhüllt hat. Es entweicht Chlor und Sauerstoffgas, während Chromoxyd die Röhre als krystallinischer Ueberzug bedeckt und hierbei zuweilen auch in grösseren Krystallen auftritt. Sie sind grünschwarz, metallglänzend, haben die Härte des Corunds, so dass sie Glas ritzen. Ihr specif. Gewicht ist 5,21, zerrieben geben sie ein grünes Pulver.

Erhitzt man saures chromsaures Kali 18 Stunden lang zum Weissglühen, so erhält man neben neutralem chromsauren Kali, das sich durch Wasser leicht ausziehen lässt, in der Tiegelmasse feine farbenspielende Flittern von Chromoxyd (Gentele[5]).

Leitet man trockenes Chlorgas über in einer Procellanröhre befindliches chromsaures Kali, so wird das Gas vollständig absorbirt unter Bildung von Chlorkalium und Chromoxyd, das hierbei in langen glänzenden Tafeln krystallisirt (Fremy[6]). Bei dunkler Rothglühhitze erhielt Fremy grüne zerbrechliche Tafeln, bei starkem Rothglühen braune harte, den von Wöhler erhaltenen ähnliche, Krystalle. Durch

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 299. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 203. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 110. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 341. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 184. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 274.

Schmelzen des grünen Chromoxyds im Gebläsefeuer erhielt Fremy [1]) eine schwarze krystallinische Masse von allen Eigenschaften des nach Wöhler dargestellten krystallisirten Oxyds. Es ritzte Quarz und gehärteten Stahl.

Fremy glaubt, dass bei der ersten Methode das Krystallisiren des Chromoxyds durch die Gegenwart von Chlorkalium befördert wird, in derselben Weise wie das des Eisenoxyds erleichtert wird, wenn man das schwefelsaure Salz mit Kochsalz glüht. Schiff [2]) glüht gleiche Theile saures chromsaures Kali und Kochsalz gemengt in einem hessischen Tiegel mit einer Lage Kochsalz überdeckt sehr stark. Nach dem langsamen Erkalten wird mit heissem Wasser ausgelaugt, wo etwas Chromoxyd zurückbleibt als ein krystallinisches Pulver, es hat einen den Goldkäfer-Flügeldecken vergleichbaren Glanz. Specif. Gewicht 2,6 (?). Eine ziemliche Menge Chromsäuresalz bleibt hierbei in der Schmelze.

Krystallisirtes Chromoxyd wurde von Blake [3]) in den Rissen des Mauerwerks eines Ofens gefunden, welcher lange zur Darstellung von chromsaurem Kali aus Chromeisenstein im Gebrauch gewesen war. Es bildete metallglänzende Tafeln des hexagonalen Systems.

Die Farbe des amorphen Chromoxyds ist nach den verschiedenen Bereitungsarten verschieden. Auch auf die Eigenschaften des krystallisirten Oxyds sind die Methoden der Darstellung von Einfluss. Wird das Oxyd erhitzt, so geräth es bei einer gewissen Temperatur ins Erglühen, und ist jetzt in Säuren fast unlöslich. Nach Berzelius' Annahme enthält das Oxyd nun die indifferente Modification des Chrommetalls. Nur durch längeres Kochen mit concentrirter Schwefelsäure kann es in Lösung gebracht werden. Durch Glühen mit reinem zweifach-schwefelsauren oder salpetersauren Alkali wird es löslich.

Das Chromoxyd verbindet sich auch mit den Basen RO; so werden Magnesia und Zinkoxyd, wenn sie gleichzeitig mit Chromoxyd in Lösung sind, durch Alkalien auch unter Umständen niedergeschlagen, wo sie sonst nicht fallen. Aus einer Lösung von Chlorcalcium und Chromalaun wird durch Ammoniak eine grüne Verbindung von Kalk mit Chromoxyd gefällt, $2\,CaO\,.\,Cr_2O_3$. Es können indessen auch Basen durch die Vermittlung von Chromoxyd in Lösung gehen, wo dieses ohne Gegenwart des letzteren nicht statt hat; so werden Manganoxydul, Eisenoxyd etc. bei Gegenwart einer gewissen Menge Chromoxyd nicht gefällt. Bei Gegenwart von 80 Proc. Eisenoxyd wird aber alles Chromoxyd mitgefällt.

Das grüne Chromoxyd schmilzt, nach Fremy (s. oben), im Feuer des Schmiedeofens zur krystallischen Masse. Durch Wasserstoffgas wird es nicht reducirt, durch Kohle wird es im Gebläsefeuer reducirt, aber nur da wo es mit derselben in Berührung ist.

Das Chromoxyd wird zur Darstellung von grünem Glase und Fluss (Strass), vorzüglich aber als Farbe in der Porcellanmalerei sowohl auf als unter der Glasur angewendet. In der Malerei ist es als eine der dauerhaftesten Farben unter dem Namen Chromgrün bekannt.
Hl.

Chromoxydhydrat. Chromoxyd bildet verbunden mit Wasser verschiedene Hydrate; diese zeigen verschiedene Eigenschaften.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 331. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 114. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 121.

Versetzt man die Lösung eines violetten oder grünen Chromoxydsalzes mit Kali oder Natron, so fällt dadurch bläulich grünes Hydrat, welches sich in einem Ueberschuss der Fällungsmittel mit smaragdgrüner Farbe löst, beim Erhitzen der Lösung aber vollständig wieder als grünes Hydrat ausgeschieden wird. Wendet man zum Fällen aber Ammoniak an, so erhält man aus violetten und grünen Chromoxydsalzlösungen verschieden gefärbte Hydrate, das aus den ersteren Lösungen erhaltene ist graublau, das aus den letzteren graugrün. Von kalten Säuren werden diese mit rother und grüner Farbe gelöst. In überschüssigem Ammoniak lösen sich beide langsam mit pfirsichblüthrother Farbe, das graublaue reichlicher. Die Eigenschaften der mittelst Ammoniak gefällten Hydrate werden indessen durch viele andere Verhältnisse beeinflusst. Concentration und Temperatur der Salzlösung, wie des Ammoniaks, Art ihrer Mischung etc., sind hierbei wohl zu beachten.

Schaffner unterschied drei verschiedene Hydrate des Chromoxyds. Das erste erhielt er durch Kochen von Chromchlorid mit überschüssiger Kalilauge; das zweite indem er Chromchlorid mit Kalilauge versetzte bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löste, und dann den Ueberschuss des Alkalis mit Salzsäure wegnahm; das dritte durch Fällen eines Chromoxydsalzes mit überschüssigem Ammoniak; der getrocknete Niederschlag enthielt etwa 6 Aeq. Wasser.

Genaue Untersuchungen über die Hydrate verdanken wir Löwel, Hertwig und Lefort.

Die Lösungen der Salze mit 2 Aeq. Säure, nach Löwel erhalten durch Kochen von überschüssigem Chromoxydhydrat mit verdünnten Säuren, liefern mit Ammoniak voluminöse dunkelgrüne Niederschläge, die nur wenig im Ueberschuss löslich sind. Setzt man den Lösungen Säuren zu, so erhält man durch Ammoniak dieselben Niederschläge, kocht man aber damit 10 bis 15 Minuten lang, so bleiben die Salz- und Schwefelsäurelösungen grün, die Salpetersäurelösung wird beim Erkalten rothblau, alle drei geben aber nun mit Ammoniak graugrüne Niederschläge, im Ueberschuss des Fällungsmittels reichlich mit hellrother Farbe löslich.

Wird, nach Hertwig, eine etwas verdünnte Lösung von Chromalaun in Aetzammoniak eingedampft, so fällt ein Theil des Oxyds in Gestalt eines graugrünen Hydrats nieder, ein anderer Theil bleibt mit rother Farbe gelöst. Wird die Lösung des Chromalauns vorher mit freier Schwefelsäure vermischt, so wird die Löslichkeit des Oxydhydrats in Ammoniak bedeutend erhöht. Beim Versetzen einer gesättigten Lösung von Chromalaun mit einem gleichen Volumen Ammoniak von 0,984 specif. Gewicht erhielt Hertwig einen hellgrünen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe löste, welche Lösung erst beim Erhitzen grün wurde. Giesst man umgekehrt eine Lösung von Chromalaun in ein geringeres Volumen Ammoniakflüssigkeit, so erhält man einen grauvioletten Niederschlag, der sich ebenfalls in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Lässt man aber die gefällten Hydrate einige Tage lang mit der ammoniakalischen Flüssigkeit in Berührung, indem man sie häufig damit schüttelt, so bleibt das grüne Hydrat unverändert, das grauviolette dagegen wird rein violett. Die Auflösung des grünen Niederschlags in Schwefelsäure ist violett und wird beim Kochen grün; setzt man zu derselben so viel Ammoniak, dass sich eine auflösliche basische Verbindung bildet, so wird sie gras-

grün; bei vermehrtem Zusatz von Ammoniak bildet sich eine grüne unlösliche basische Verbindung und endlich das grüne Hydrat. Bei Zusatz von phosphorsaurem Natron erhält man einen grünen Niederschlag. Die chemische Beschaffenheit dieses Niederschlags entspricht also ganz der des im Chromalaun enthaltenen Hydrats.

Die Lösung des violetten Niederschlags in Schwefelsäure oder Salzsäure ist weinroth und wird beim Kochen nicht grün, sondern violett oder blau, je nachdem die Umwandlung mehr oder weniger vollständig stattgefunden hat.

Mit Ammoniak giebt die rothe Lösung eine auflösliche basische Verbindung, ohne dass sich die Farbe der Flüssigkeit verändert; die später sich abscheidende unauflösliche basische Verbindung sowie das Hydrat des Chromoxyds sind violett. Setzt man zu der durch Kochen blau gewordenen Lösung nach dem Erkalten Ammoniak, so bildet sich eine blaue auflösliche basische Verbindung, das niederfallende basische Salz wie das ausgeschiedene Oxydhydrat sind blau. Lässt man von der Lösung dieser ammoniakalischen Salze das Ammoniak in der Luft abdunsten, so schlägt sich ein violettes ammoniakhaltiges Hydrat daraus nieder, das sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Alle diese Veränderungen des Chromoxyds finden nach Hertwig nur bei Gegenwart von Ammoniak statt. Denn filtrirt man die grünen und violetten Niederschläge von der Ammoniakflüssigkeit ab, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie, so ist die Auflösung des grünen Niederschlags in Schwefelsäure grün, die des violetten zwar violett oder blau, beim Kochen jedoch wird sie ebenfalls grün. Ebenso wird der unausgewaschene und noch nicht von der Ammoniakflüssigkeit getrennte violette Niederschlag nach dem Kochen mit violetter Farbe in Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung wird durch Kochen grün.

Otto [1]) hat wie Hertwig gefunden, dass wie die Farbe des Chromoxydsalzes das Verfahren bei der Fällung von Einfluss auf das Hydrat ist. Eine grüne ziemlich saure Chromoxydsalzlösung gab, mit Ammoniak allmälig neutralisirt, einen graugrünen Niederschlag, der sich bei geringem Ueberschuss von Ammoniak nicht veränderte. Versetzte man aber die Lösung auf einmal mit viel Ammoniak, so war der Niederschlag mehr graublau und erschien in dem Maasse, als sich die überstehende Flüssigkeit roth färbte, mehr und mehr violet. Wurde die nicht zu concentrirte Lösung schwach erwärmt, so entstand durch Ammoniaküberschuss oft nur ein geringer Niederschlag, und die Flüssigkeit wurde von aufgelöstem Chromoxyd tief amaranthroth gefärbt. Die grüne Lösung der durch Alkohol aus der erwähnten Chromoxydlösung gefällten zähen grünen Masse gab beim Neutralisiren mit Ammoniak ebenfalls einen graugrünen Niederschlag, bei raschem Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen graublauen Niederschlag, über welchem eine rothe Lösung entstand. Die graugrünen Niederschläge lösten sich mit grüner, die graublauen mit röthlich blauer Farbe in Säuren.

Jedesmal, wenn ein blaues, grünes, violettes oder rothes Chromoxydsalz mit Natron behandelt wird, so findet, nach Lefort [2]), stets eine Lösung statt, wenn das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist; bei den grünen und blauvioletten Salzen ist die Lösung grün oder blau-

---

[1]) Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. II, 3, S. 99. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. T. XVIII, p. 27; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 263.

violett, bei Anwendung der rothen Modification der Salze ebenfalls grün. Die sich selbst überlassenen oder erwärmten Lösungen scheiden zwei der grünen Modification angehörende Hydrate, aber von verschiedener Zusammensetzung, aus. Das erste dieser Hydrate, $Cr_2O_3 + 6 HO$, wird nur erhalten, wenn man die alkalische Chromoxydlösung sich selbst überlässt, es scheidet sich gallertartig und von schön grüner Farbe aus. Beim Austrocknen wird es hart und schwarz. Zerreibt man es und trocknet es über Schwefelsäure, so giebt es ein dunkelgrünes Pulver.

Das zweite der erwähnten Hydrate, $Cr_2O_3 + 5 HO$, wird dargestellt, indem man grünes, violettes oder rothes Chromoxydsalz in siedende Kalilösung giesst oder eine alkalische Lösung von Chromoxyd erhitzt. Dies Hydrat besitzt alle physikalischen Eigenschaften des vorigen.

Lefort hält diese beiden Hydrate für dieselben, welche Fremy ähnlich dargestellt, darin aber 9 und 8 Aeq. Wasser (s. unten) gefunden hatte.

Das Hydrat der rothen Modification, $Cr_2O_3 + 9 HO$, wurde erhalten durch Eingiessen einer Lösung von violettem Chromalaun in überschüssiges Ammoniak, wobei sich das niederfallende Oxyd sehr bald roth färbt und sich in dem freien Ammoniak auflöst. Wenn man diese Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure sich selbst überlässt, so fällt in dem Maasse als sich Ammoniak verflüchtigt ein violettes Pulver zu Boden. Auf diese Weise kann sich alles Oxyd ausscheiden und die Flüssigkeit enthält nur noch schwefelsaures Kali-Ammoniak. Das Hydrat erscheint im trockenen Zustande als grauviolettes sehr leichtes Pulver; bei seiner Lösung in Säuren giebt es rothe Salze, die durch Concentration in einer trockenen Atmosphäre in die blauviolette Modification übergehen.

Zur Darstellung des violetten Chromoxydhydrats, $Cr_2O_3 + 7 HO$, muss, nach Lefort, das Oxyd der rothen Modification angewendet werden, zu welchem Zwecke man eine Lösung von Chromalaun in Ammoniak im Wasserbade bei einer 55° C. nicht überschreitenden Temperatur erhitzt. Durch die Verflüchtigung des Ammoniaks scheidet sich ein graugrüner pulverförmiger Niederschlag ab, das Hydrat der violetten Modification. Die Oxydhydrate der grünen, blauen, violetten und rothen Modification stellen danach vier verschiedene Oxyde dar. Sie geben mit Säuren Salze, die ihren Modificationen entsprechen, und gehen sämmtlich mit der Zeit in die violette Modification über.

Fremy [1]) hat neuerdings wieder Untersuchungen über das Chromoxyd und seine Salze bekannt gemacht. Fällt man ein violettes Chromoxydsalz mittelst Ammoniak, so schlägt sich ein Hydrat nieder, welches im luftleeren Raume getrocknet $= Cr_2O_3 + 9 HO$ ist. Es löst sich in Essigsäure, Ammoniak und in verdünnter Kalilauge. Verschiedene und anscheinend geringfügige Einflüsse wirken darauf verändernd ein. So wird dasselbe durch Einwirkung von siedendem Wasser, durch die Anwesenheit concentrirter Salzlösungen, durch längere Berührung mit kaltem Wasser, durch mehrtägiges Austrocknen an freier Luft oder im leeren Raum, durch kurz andauerndes Reiben unlöslich in den Reagentien, in welchen es vorher löslich war.

Fremy schliesst aus seinen Beobachtungen, dass diese Veränderungen des Chromoxyds auf dem Uebergange desselben in einen iso-

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 883; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 226.

meren Zustand und nicht auf einem Wasserverlust beruht. Er nennt danach Chromoxyd das Oxyd, welches der Einwirkung von siedendem Wasser oder längerer Einwirkung von kaltem Wasser ausgesetzt gewesen war und in Essigsäure, Kali und Ammoniak unlöslich ist, Metachromoxyd den Körper, welcher sich in den genannten Flüssigkeiten noch löst, und welcher durch Fällung eines violetten Chromoxydsalzes mittelst Ammoniak in der Kälte erhalten wird. Das gewöhnliche Chromoxyd kann durch Kochen mit überschüssiger Säure und Fällen mit Ammoniak wieder in Metachromoxyd umgewandelt werden.

Nach Vincent[1]) ist das Chromoxydhydrat in Ammoniak unlöslich und die rothe Färbung, welche bei Mischung einer Chromoxydsalzlösung mit überschüssigem Ammoniak die Flüssigkeit zeigt, rührt von der Lösung eines Doppelsalzes her. Um ein solches Doppelsalz zu erhalten, empfiehlt er, einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von Chromchlorid mässig erwärmtes concentrirtes Ammoniak tropfenweise zuzusetzen, wo sich ein grüner Niederschlag bildet, der bei längerem Stehen allmälig blau wird und sich bei Zusatz von Salzsäure leicht zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit löst.

Bei Anwendung anderer Salze des Chromoxyds und ihrer Säuren werden analoge rothe Verbindungen gebildet, die sich aber, wie die erstgenannte nicht in fester Form erhalten liessen.

Ordway[2]) unterscheidet das mittelst kohlensaurem Ammoniak in der Hitze gefällte bläuliche und in schwachen Säuren unlösliche Chromoxyd als eine besondere Modification von dem durch Aetzammoniak in der Kälte gefällten leichter löslichen dunkelgrünen Oxyd.

Wir führen hier noch den von einigen Chemikern bestimmten Wassergehalt verschieden dargestellter Chromoxydhydrate an. Fremy[3]) fand in dem Hydrat, welches er durch Fällen eines Chromoxydsalzes mit Kalilauge, Waschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen desselben durch einen trockenen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur erhalten hatte, 9 Aeq. Wasser. Das durch Kochen einer Lösung von Chromoxyd-Kali erhaltene Hydrat enthielt nach dem Auswaschen und Trocknen nur 8 Aeq. Wasser.

Schaffner's erstes Hydrat (s. oben) enthielt, bei 100° C. getrocknet, 4 Aeq. Wasser, das durch Ammoniak gefällte, über Schwefelsäure getrocknete 6 Aeq. (auch nach Löwel und Schaffgotsch).

Ein jetzt vielfach als Farbe benutztes Chromoxydhydrat, $Cr_2O_3 . 2HO$, ist das Smaragdgrün von Pannetier.

Guignet[4]) hat (1859) die lange geheim gehaltene Bereitungsweise dieses Körpers bekannt gemacht. Man schmilzt in einem Tiegel ein Gemisch äquivalenter Mengen von Borsäure und saurem chromsauren Kali oder Natron mit etwas Wasser und erhitzt hinreichend stark. Ist die Reaction beendigt, so wäscht man die Masse vollständig mit Wasser aus. Nach dem feinen Zerreiben erhält man ein brillant grünes Pulver.

Bei der Darstellung bildet sich zuerst borsaures Chromoxyd und borsaures Kali, von welchen ersteres in Berührung mit Wasser in Borsäure

[1]) Philos. Mag. [4.] Vol. XIII, p. 191. — [2]) Sillim. Journ. [4.] T. XXVI, p. 197; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 19. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 388. — [4]) Repert. de chim. appliqué 1859, p. 198; Polyt. Centralbl. 1859, S. 737 u. 739; 1860, S. 284.

und Chromoxydhydrat zerfällt. Guignet hat auch versucht, die Borsäure durch Kieselsäure, Thonerde, sauren phosphorsauren Kalk zu ersetzen.

Bei der Einwirkung von phosphorsaurem Ammoniak auf saures chromsaures Kali erhielt Arnaudon [1]) ebenfalls ein sehr schönes Oxyd, dessen Zusammensetzung noch nicht bekannt ist, ein Hydrat schien es Arnaudon nicht zu sein, es enthielt aber Wasser und merkbar Phosphorsäure.

Das Chromoxydhydrat löst sich in Säuren, und bildet die Chromoxydsalze, es löst sich, wie angegeben, auch in den Alkalien, zum Theil auch in Ammoniak (siehe oben); zum Theil bindet es die Elemente des Ammoniaks, und bildet eigenthümliche Metallbasen, welche Fremy als Amidochromverbindungen bezeichnet.

Das Chromoxyd, welches der Einwirkung von siedendem Wasser ausgesetzt war, wirkt auf Ammoniak nicht ein, während das Metachromoxyd (s. oben) in Berührung mit Ammoniak seine Farbe verändert, violett wird und eine Amidoverbindung giebt, die aus dem Zusammentreten gleicher Aequivalente Chromoxyd und Ammoniak hervorzugehen scheint. Bei dem Erhitzen entwickelt dieser Körper Ammoniak und Wasser und es bleibt wasserfreies Chromoxyd zurück.

Ammoniaksalze üben auf das Metachromoxyd keine Einwirkung aus, lässt man aber auf diese Base gleichzeitig Ammoniak und ein Ammoniaksalz einwirken, so löst es sich vollständig auf unter Bildung schön violettrother Verbindungen. Diese werden isolirt durch Fällen mit Alkohol und rasches Trocknen im leeren Raume.

Alle Ammoniaksalze können auf diese Art die Lösung des Metachromoxyds in Ammoniak bewirken und so gefärbte Verbindungen bilden. Die mittelst Chlorammonium erhaltene ist im trockenen Zustande schön violett, in Wasser löst sie sich mit intensiv violettrother Farbe. Die Eigenschaften der dieser Verbindung componirenden Körper sind völlig maskirt. Sie reagirt kaum alkalisch, obgleich Ammoniak enthaltend, salpetersaures Silberoxyd fällt die Lösung nicht, und doch enthält dieser Körper die Elemente des Chlorwasserstoffs, ebenso lässt sich das Chrom darin mittelst der gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachweisen. Erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so entwickelt sich Ammoniak, Chromoxydhydrat scheidet sich aus, manchmal die Flüssigkeit zum Gestehen bringend; salpetersaures Silberoxyd erzeugt alsdann in der Flüssigkeit einen bedeutenden Niederschlag. Die Zersetzungsproducte, welche hierbei aus jenem Körper entstehen, treten dabei entsprechend dem Aequivalentverhältniss auf: $2\,(NH_4\,Cl) + 4\,NH_3 + 3\,Cr_2\,O_3 + HO$.

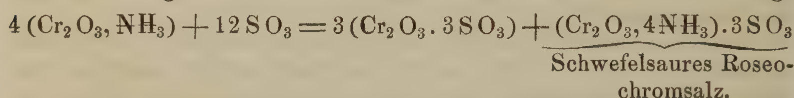
Bleibt die Lösung einer Amidochromverbindung bei Zutritt der Luft sich selbst überlassen, so zersetzt sie sich unter Einfluss des Wassers; es entwickelt sich Ammoniak, das Ammoniaksalz wird regenerirt und es scheidet sich ein unlöslicher violetter Körper ab, welcher amorphe rundliche durchsichtige schillernde Körnchen bildet.

Auch dieser Körper, der die Elemente des Chromoxyds und Ammoniaks enthält, kann als eine Amidverbindung betrachtet werden. Siedendes Wasser zersetzt ihn vollständig; die so erhaltenen Producte entsprechen dem Verhältniss $Cr_2\,O_3\,,NH_3\,.12\,HO$. Säuren wandeln diese

[1]) Répert. de chim. appliqué 1859, p. 201; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLI, S. 391; Bd. CLII, S. 191 u. Bd. CLV, S. 304.

Amidverbindung nicht einfach zu Chromoxyd und Ammoniaksalz um, sondern lassen eine ammoniakalische Chrombase entstehen, welche Fremy als Roseochrombase bezeichnet und welche die Zusammensetzung $Cr_2O_3, 4NH_3$ hat.

Die Zersetzung der unlöslichen violetten Amidochromverbindung bei Einwirkung von Säuren lässt sich ausdrücken durch die Gleichung:



$$4(Cr_2O_3, NH_3) + 12SO_3 = 3(Cr_2O_3 . 3SO_3) + \underbrace{(Cr_2O_3, 4NH_3) . 3SO_3}_{\text{Schwefelsaures Roseochromsalz.}}$$

Die neue Roseochrombase kann auch erhalten werden, indem man concentrirte Säuren in der Kälte auf die löslichen Amidochromverbindungen einwirken lässt, welche auf Zusatz von Alkohol aus den rosenrothen Flüssigkeiten gefällt werden, die bei Einwirkung von Metachromoxyd auf eine Mischung von Ammoniak und Ammoniaksalzen entstehen. Ihre Lösungen sind fast weinroth, das salzsaure Salz krystallisirt in regelmässigen Octaëdern und bildet mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelsalze. Durch reines Wasser wird es zersetzt in zwei neue Salze, von welchen das eine in geraden rhombischen Prismen krystallisirt, das andere leicht löslich ist. Beide Salze scheinen verschiedene Basen zu enthalten, sowohl unter sich verschieden, als von der in dem salzsauren Salz, aus welchem sie abstammen, befindlichen Base. *Hl.*

Chromoxydsalze. Das Chromoxyd bildet mit Säuren die Chromoxydsalze. In den neutralen Salzen des Chromoxyds verhält sich die Anzahl der Atome der einbasischen Säure zu der Base wie 3 : 1. Wie schon oben gesagt wurde, löst sich das stark geglühte Oxyd nach dem Erglimmen nicht mehr in Säuren, nur bei längerem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird es löslich, und durch Schmelzen mit reinem oder saurem schwefelsaurem Alkali.

Das bei schwacher Hitze entwässerte Oxyd ist in Säuren nur langsam löslich, während die Hydrate sich leicht lösen. Man kennt drei verschiedene Modificationen der Salze. Sie sind entweder grün oder roth und bläulichviolett und lassen das Licht mit rother Farbe durchfallen; die Salze können aus einer Modification in die andere übergeführt werden. So zeigt die kalt bereitete wässerige Lösung des Chromalauns eine violette Farbe, die aber beim Erhitzen in grün übergeht, nach längerem Stehen wird dann die Lösung wieder violett. Bei manchen Salzen geht die grüne Farbe rasch wieder in die violette über, wie z. B. bei dem salpetersauren Chromoxyd. Werden grüne Lösungen mit Salpetersäure erhitzt, so nehmen sie eine bläuliche Farbe an. Nur die violetten Lösungen geben krystallisirende Salze, die grünen beim Eindampfen nur grüne amorphe Massen.

Hiernach und da die grünen Lösungen stets wieder die violette Farbe annehmen, erscheint es wahrscheinlich, dass die Farbe der normalen neutralen Chromoxydsalze die violette ist.

Schrötter [1]) nimmt an, dass die krystallisirbaren violetten Chromoxydsalze beim Erhitzen der Lösung chemisch gebundenes Wasser verlieren, und dadurch unkrystallisirbar und grün werden; dass dann in

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 13.

der grünen Lösung langsamer oder rascher wieder Wasser gebunden wird, und so wieder violettes Salz entsteht.

Otto [1]) führt hiergegen an, dass eine rothe Lösung von Chromalaun nicht grün wird, wenn man sie unter Vermeidung von Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt.

Löwel glaubt, dass die verschiedenen Lösungen von verschiedener Sättigungscapacität der Oxyde in den verschiedenen Modificationen herrühren. So befinden sich in den rothen Lösungen Salze, die auf 1 Aeq. Chromoxyd 3 Aeq. Säure enthalten, die in den grünen Lösungen enthalten auf 1 Aeq. Chromoxyd nur 2 Aeq. Säure. Eine Stütze gewann diese Ansicht durch die Beobachtung Krüger's [2]), wonach eine durch Kochen mit sehr wenig Wasser erhaltene grüne Lösung von Chromalaun mit Alkohol ausgefällt, dem Alkohol einen Theil der Schwefelsäure abgiebt, während die abgeschiedene syrupdicke Flüssigkeit $Cr_2O_3 . 2SO_3 + KO . SO_3$ ist. Löst man dies Salz in Wasser auf, und überlässt die Lösung sich selbst, so geht es nur, wenn die abgegebene Menge Schwefelsäure zugefügt wird, wieder in violetten Chromalaun über. Nach Löwel [3]) kann das Chromoxyd auch in den normalen Salzen desselben in drei Modificationen vorkommen, carminroth, blauviolett oder grün.

Nach Fremy [4]) beruhen die Veränderungen der violetten Chromoxydsalze beim Kochen in wässeriger Lösung nur auf der Umwandlung des Metachromoxyds in gewöhnliches Chromoxyd.

Von den Doppelsalzen des Chromoxyds sind die schwefelsauren die bekanntesten. Sie sind Chromalaune genannt worden, weil ihre Krystallform und Zusammensetzung genau der des gewöhnlichen Alauns ($Cr_2O_3 . 3SO_3 + RO . SO_3 + 24HO$) entspricht, und weil sie in allen Verhältnissen mit denselben zusammen krystallisiren.

Diese Doppelsalze werden erhalten, entweder indem man das neutrale schwefelsaure Chromoxyd mit Auflösungen von schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak vermischt, oder gewöhnlicher durch Reduction einer Auflösung von chromsaurem Kali mittelst Alkohol bei niederer Temperatur und unter Zusatz der hinreichenden Menge von Schwefelsäure. Die Krystalle und ihre Lösungen haben eine violettblaue im durchfallenden Kerzenlicht rothe Farbe, die beim Kochen in grün übergeht.

Die Salze mit flüchtigen Säuren verlieren diese beim Glühen. Die in Wasser löslichen röthen Lackmus. Die in Wasser unlöslichen Salze des Chromoxyds lösen sich meist in Salzsäure. Sie haben einen widerlichen zusammenziehenden Geschmack. Aus den wässerigen Lösungen fällen Kali, Natron und Ammoniak Hydrate, je nach den verschiedenen Modificationen der Salze verschieden gefärbt und verschieden löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Aus diesen alkalischen Lösungen wird durch Kochen das Hydrat wieder abgeschieden. Kohlensaure Alkalien fällen graublaues basisches Kohlensäuresalz, im Ueberschuss löslich. Kohlensaurer Baryt fällt das Chromoxyd langsam aber vollständig aus seinen Lösungen.

Die Phosphorsalz- und Boraxperle geben mit den Salzen grüne Gläser. In Wasser und Säuren unlösliche Chromoxydverbindungen

---

[1]) Lehrb. 3 Aufl. Bd. II, 3, S. 93. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 218. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 38. — [4]) A. o. a. O.

gehen durch Schmelzen mit der vierfachen Menge sauren schwefelsauren Kalis in den löslichen Zustand über. Mit Salpeter geschmolzen, liefern sie Chromsäuresalz (s. Chrom, Bestimmung und Erkennung). *Hl.*

Chromoxydul, Cr O. Diese niedrigste Oxydationsstufe des Chroms ist bis jetzt im wasserfreien Zustande noch nicht dargestellt. Das Hydrat, durch Fällen des entsprechenden Chromchlorürs mit Kalilauge erhalten, ist braungelb, nach dem Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre dunkelbraun. Es zersetzt das Wasser sehr rasch und verwandelt sich in rothbraunes Chromoxyduloxydhydrat.

Das trockene Chromoxydulhydrat wird, nach Moberg [1]), von concentrirten Säuren nur langsam gelöst, von verdünnten gar nicht. Die Lösungen enthalten immer Chromoxyd, zugleich scheidet sich metallisches Chrom ab.

Chromoxydulsalze. Das Chromoxydul ist eine kräftige Base, dennoch kennt man nur wenige Salze desselben, weil sie sehr leicht durch Sauerstoffaufnahme in Chromoxydsalze übergehen. Dieselbe Wirkung bringen oxydirende Substanzen, z. B. Chlor, Salpetersäure etc. hervor. Man stellt die Salze am besten dar durch Mischen einer Chromchlorürlösung mit dem entsprechenden Kali- oder Natronsalz unter sorgfältigem Abschluss der Luft. Sie sind meist roth, zuweilen ins Blaue ziehend, und sind in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich. Sie haben, nach Péligot, mit den Eisenoxydulsalzen die Eigenschaft gemein, grosse Mengen von Stickoxydgas unter Bräunung zu absorbiren. (Weitere Reactionen siehe bei Chromchlorür.) Das essigsaure Salz bildet kleine rothe durchsichtige Krystalle, das schwefligsaure Salz wird als ein ziegelrother Niederschlag erhalten; das phosphorsaure Chromoxydul besitzt eine schön blaue Farbe. *Hl.*

Chromoxyduloxyd. Formel: $Cr_3 O_4$ oder $Cr O . Cr_2 O_3$. Dieses Oxyd entsteht, nach Péligot, wenn man eine Auflösung von Chromchlorür unter Abschluss der Luft mit Kalilauge zersetzt. Bringt man die Chlorürlösung in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke und lässt Kalilösung hinzutreten, so scheidet sich zuerst braungelbes Oxydulhydrat ab; in demselben Augenblicke beginnt aber eine Entwickelung von Wasserstoffgas und die Bildung von Oxyduloxydhydrat. Nach Moberg rührt die Gasentwickelung von metallischem Chrom und freier Salzsäure her, und nach ihm bildet sich nur Oxyduloxydhydrat wenn nicht bei Abschluss der Luft ausgewaschen ward.

Nach dem Waschen und Trocknen im luftleeren Raume hat das Oxyduloxydhydrat die Farbe des spanischen Tabacks. Von Säuren wird es nur schwach angegriffen, verliert beim Erhitzen Wasser und geht dann unter Erglühen in Oxyd über unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Magnetisches Oxyd. Beim Durchleiten der Dämpfe von Chromacichlorid durch ein mit glühenden Kohlen umgebenes, aber selbst nicht glühendes Glasrohr erhielt Wöhler [2]) ein Oxyd, welches stark vom Magnet angezogen wurde. Es bildet unkrystallinische schwarze, auf

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 125.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 117.

der Innenseite matte, auf der Glasfläche glänzende leicht ablösbare Rinden, im Bruche ganz ähnlich dem Eisenglühspahn; beim Zerreiben giebt es ein schwarzes Pulver, ist in sehr dünnen Lagen auf dem Glase mit brauner Farbe durchscheinend. Es wird lebhaft vom Magnet angezogen, und ganze Rinden zeigen selbst schwache Polarität. Beim Glühen an der Luft wird es ohne Feuererscheinung grünlich und verliert die magnetische Eigenschaft. Beim Glühen in luftfreiem trockenen Chlorgas giebt es ein wenig Oxychlorid und wird ebenfalls unmagnetisch.

Nach Wöhler's Analysen ist dies magnetische Oxyd nicht reines Oxyduloxyd, aber aus seinen magnetischen Eigenschaften lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass es diese Verbindung als wesentlichen Bestandtheil enthält, wahrscheinlich nur gemengt, nicht verbunden mit einem höheren Oxyd, wahrscheinlich das schwarzbraune Chrombioxyd; und zwar je nach der Temperatur bei der es entstand in variirenden Mengen. Auch wird es kaum zu vermeiden sein, dass es nicht freies Oxyd, Cr_2O_3, beigemengt enthalte von den Stellen der Röhre, wo die Temperatur zu hoch wurde [1]. *Hl.*

Chromphosphoret. Von Rose untersucht. Formel: Cr_2P. Es bildet sich beim heftigen Glühen von phosphorsaurem Chromoxyd mit Kohle, oder beim Erhitzen von Chromchlorid in Phosphorwasserstoffgas. Das nach ersterer Weise erhaltene Product ist hellgrau, locker, wenig glänzend. Das aus krystallinischem Chromchlorid dargestellte Phosphorchrom zeigt noch die Krystallschuppen des Chlorids; es ist schwarz, löst sich selbst bei längerem Kochen wenig in Salpetersäure, Königswasser oder Flusswasser; oxydirt sich langsam beim Erhitzen an der Luft; beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bildet sich sehr langsam chromsaures Salz [2]. *Fe.*

Chromphosphorkupferbleiglanz s. S. 1217.

Chromroth ist basisch-chromsaures Bleioxyd, welches aus dem neutralen Salz durch Entziehung von Chromsäure mittelst Alkali dargestellt wird. Nach einem sehr gebräuchlichen Verfahren von Liebig wird salpetersaures Natron zum Schmelzen erhitzt und nach und nach Chromgelb eingetragen, bis nur noch wenig Salpeter unzersetzt ist; man nimmt dann den Tiegel vom Feuer, giesst nach einigen Minuten die noch flüssige Salzmasse (aus neutralem chromsauren Kali und etwas Salpeter bestehend) ab, und wäscht den rothen Rückstand schnell mit Wasser vollkommen aus. Es ist für die Schönheit der Farbe wesentlich, das geschmolzene Alkalisalz nicht lange über dem Bleisalz stehen zu lassen, denn sonst wird die Farbe gelbroth.

Das Chromroth wird auch durch Digeriren von Chromgelb mit Kali- oder Natronlauge erhalten (auf 100 Thle. Chromgelb sollen 24 bis 30 Thle. Kalihydrat oder etwa 50 Thle. kohlensaures Kali oder die

---

[1] Geuther (Annal. d. Pharm. Bd. CXVIII, S. 61) hat in der neuesten Zeit dieses magnetische Oxyd in hellen stark funkelnden violettscheinigen Säulen mit rhombischer Basis krystallisirt erhalten, und ist diese magnetische Chromverbindung, nach ihm, ein Oxyd, welches mehr Sauerstoff enthält als das grüne Chromoxyd Cr_5O_9 (vielleicht $Cr_2O_3 . 2CrO_3$). Specif. Gewicht bei 10° C. fast genau 4.

[2] Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 333.

entsprechende Menge Natron genommen werden), oder wenn eine neutrale Bleisalzlösung mit einem Gemenge von neutralem chromsauren Kali und freiem Alkali gefällt wird.

Oder man kocht 15 Thle. gelbes chromsaures Bleioxyd in Wasser vertheilt, mit 2 Thln. zuerst mit Wasser zu einem dünnen Brei vertheilten Aetzkalk; es bildet sich löslicher neutraler chromsaurer Kalk; der Rückstand wird ausgewaschen und getrocknet.

Nach Habich[1]) ist das Chromroth immer krystallinisch, und um so dunkler je grösser die Krystalle sind; wird solches dunkle Chromroth zerrieben, so zeigt es eine hellere und immer die gleiche Farbe. Um ein dunkles Roth zu erhalten, soll man daher das frisch gefällte Chromgelb mit der nöthigen Menge Kali- oder Natronlauge (durch empirische Versuche ermittelt) mischen, aber das Umrühren einstellen, sobald die Mischung geschehen ist, damit grössere Krystalle sich bilden. Nach etwa 12 Stunden wird die Lauge (chromsaures Alkali enthaltend) abgezogen, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Enthält das Chromroth neutrales chromsaures Blei beigemengt, so ist die Farbe gelblichroth (Chromorange).

Das Chromroth findet eine ähnliche Verwendung und verhält sich in chemischer Beziehung ähnlich wie Chromgelb. *Fe.*

Chromsäure, *Acidum chromicum*, *Acide chromique*: CrO_3 Die Chromsäure findet sich mit Bleioxyd verbunden in dem sibirischen Rothbleierz. Auch mit Kupferoxyd verbunden kommt sie vor. Sie bildet sich aus Chromoxyd durch Glühen mit starken Basen bei Gegenwart von Sauerstoff, so beim Glühen mit reinem oder kohlensaurem Kali, Salpeter, chlorsaurem Kali, so wie beim Behandeln des Oxydhydrats mit wässeriger unterchloriger Säure oder eines Chromoxydsalzes mit mangansaurem Kali, beim Kochen der kalischen Oxydlösung mit Bleihyperoxyd.

Man kann die Chromsäure darstellen durch Zersetzung des Chromfluorids durch wenig Wasser. Es entsteht eine Auflösung von Chromsäure und Fluorwasserstoffsäure, welche letztere beim Eindampfen der Flüssigkeit sich verflüchtigt. Eine etwa bleibende Spur von Fluorwasserstoffsäure liesse sich leicht in Form von Fluorkieselgas entfernen, wenn man beim Abdampfen ein wenig zerstossenen Quarz in den Tiegel bringt. Man erhält so die Chromsäure als einen schwarzen, nach dem Erkalten dunkelroth gefärbten amorphen Ueberzug. Wenn man aber den Platintiegel mit Wasser nur befeuchtet und mit einem genässten Papier bedeckt, so wird das hineingeleitete Chromfluorid in der feuchten Luft zersetzt und es entstehen feine nadelförmige Krystalle von reiner Chromsäure, die als zarte zinnoberrothe Vegetation bald den ganzen Tiegel erfüllen. Auch lässt sich die Chromsäure darstellen, wenn eine concentrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird. Die von dem Kieselfluorkalium durch Absetzen (und nicht durch ein Filter, welches durch die Säure zerstört würde) getrennte Flüssigkeit wird im Platintiegel verdampft. Beim Wiederauflösen in Wasser hinterlässt sie noch eine kleine Menge von Kieselfluorkalium.

Leicht erhält man die Chromsäure, aber mit Schwefelsäure ver-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXL, S. 126.

unreinigt, durch Mischen einer gesättigten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit überschüssiger Schwefelsäure. Man lässt hierzu eine in der Wärme gesättigte Lösung des chromsauren Salzes erkalten und giesst von derselben in einem dünnen Strahl 1 Vol. in $1^1/_2$ Vol. englischer Schwefelsäure unter beständigem Umrühren. Beim Erkalten schiesst die Chromsäure in prachtvollen carmoisinrothen oft zolllangen Nadeln an. Man giesst die Mutterlauge ab und legt die Krystalle auf gebrannte Thonplatten bis sie ziemlich trocken geworden. Durch Umkrystallisiren aus heisser Lösung werden die Krystalle alsdann gereinigt.

Zu einer in der Siedhitze gesättigten wässerigen Lösung von saurem chromsauren Kali setzt man während des Kochens soviel zuvor abgewogener Schwefelsäure, als erforderlich ist, um mit dem Kali zweifach-schwefelsaures Kali zu bilden. Beim Erkalten erstarrt das Gemenge grösstentheils zu einer rothen körnigen Masse, aus zweifach-schwefelsaurem Kali und Chromsäure bestehend. Beim Umrühren scheiden sich die festen Körner aus, man giesst nun von dem Kalisalz ab und wäscht dieses wiederholt zur Lösung sämmtlicher Chromsäure mit kaltem Wasser. Die Lösung wird nun eingedampft und die Chromsäure mit ungefähr dem gleichen Volumen Schwefelsäure ausgeschieden. Die Krystalle lässt man nun auf einem Trichter abtropfen und krystallisirt sie um [1]).

Nach Traube [2]) erhitzt man 1 Thl. saures chromsaures Kali mit $3^1/_2$ Thln. Schwefelsäure und $2^1/_2$ Thln. Wasser, lässt erkalten, giesst von dem auskrystallisirten zweifach-schwefelsauren Kali ab und versetzt die Lösung mit 4 Thln. Schwefelsäure, wo die Chromsäure in Form rother Flocken niederfällt. Diese werden alsdann in wenig Wasser gelöst und die Lösung bis zur Krystallhaut eingedampft. Die so erhaltene Säure wird vom chromsauren Kali entweder durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Schwefelsäure oder durch vorsichtiges Schmelzen im Luftbade gereinigt. Hierbei bildet sich unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Man zieht aus der Masse die Chromsäure mit Wasser aus, und erhält sie durch Abdampfen krystallisirt.

Schrötter [3]) übergiesst chromsaures Bleioxyd mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Nach 24 Stunden fällt er mit Wasser das gebildete schwefelsaure Bleioxyd aus, verdampft die rothe Flüssigkeit zur Krystallisation und reinigt die gebildeten Krystalle in der eben angegebenen Weise.

Um die Chromsäure von Schwefelsäure zu befreien, kann man auch ihre Lösung mit etwas chromsaurem Baryt versetzen.

Nach Bolley löst Wasser haltende Schwefelsäure von der Formel $HO.SO_3 + HO$ noch weniger Chromsäure als reines Schwefelsäurehydrat.

Die reine Chromsäure bildet entweder ein rothes Pulver, eine rothe lockere wollige Masse, oder scharlachrothe Krystalle. Sie zerfliesst an feuchter Luft und löst sich in wenig Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche einen sauren zusammenziehenden Geschmack hat. Sie ertheilt der Haut einen gelben, nur durch Alkali wegnehmbaren Fleck. Mit mehr Wasser verdünnt, wird die Lösung gelb oder braungelb. Beim Erhitzen wird die Säure jedesmal schwarz, beim

---

[1]) Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 113. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 170. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 225.

Erkalten wieder roth; schmilzt bei etwa 190° C., bleibt aber bis gegen 250° C. unzersetzt. In höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und chromsaures Chromoxyd, welches sich dann beim weiteren Erhitzen in Chromoxyd verwandelt. Wird die aus dem Chromfluorid erhaltene Säure auf Platinblech erhitzt, so tritt die Zersetzung mit einer augenblicklichen lebhaften Feuererscheinung ein, indem das entstandene Chromoxyd in die unlösliche Modification übergeht. Wird Chromsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas schwefelsaures Chromoxyd.

An oxydirbare Körper giebt die Chromsäure ihren Sauerstoff ausserordentlich leicht ab, so an Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Arsenige Säure, Zink und verdünnte Schwefelsäure, wie auch viele organische Stoffe, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Weingeist, Zucker, Papier, alle verwandeln die Chromsäure, besonders in höherer Temperatur, in Chromoxyd. Mit concentrirter Salzsäure gekocht bildet sich Chlor und Chromchlorid. Die verdünnte weingeistige Lösung der Säure hält sich einige Zeit unverändert, erst nach und nach erfolgt die Desoxydation unter Bildung von Essigsäure und Aldehyd. Giesst man auf wasserfreie Chromsäure einige Tropfen absoluten Alkohol, so wird unter Sauerstoffabgabe dieselbe in Oxyd verwandelt, und die Temperatur kann dabei so hoch steigen, dass der Alkohol sich entzündet. Eine gleiche Reduction mit Feuererscheinung erleidet die trockene Chromsäure, wenn man ein wenig derselben in einer Atmosphäre von Alkoholdunst sowie von mit Schwefelkohlenstoff gemischtem Alkohol oder Aetherdampf bringt. Leitet man auf vollkommen trockene Chromsäure plötzlich trockenes Ammoniakgas, so wird dieselbe augenblicklich glühend und verwandelt sich in Chromoxyd; es entweichen Stickgas und Wasserdampf.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Chromsäure ihren Sauerstoff abgiebt, benutzt man sie häufig als Oxydationsmittel. Gewöhnlich wendet man ein Gemisch von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure an.

Gay-Lussac[1]) hatte beim Vermischen von wässeriger Chromsäure mit Schwefelsäure, oder beim Zersetzen von chromsaurem Baryt oder Bleioxyd mit überschüssiger kochender Schwefelsäure dunkelrothe leicht zerfliessliche Krystalle erhalten, welche er für eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure hielt. Fritzsche, Plantamour und Andere wiesen indessen nach, dass diese Krystalle Chromsäure sind, der nur mechanisch 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure anhängen.

Nach Bolley[2]) und Schrötter[3]) scheint jedoch eine Verbindung der Chromsäure mit Schwefelsäure zu existiren. Wenn man krystallisirte Chromsäure in englische Schwefelsäure einträgt, bis sich keine Chromsäure mehr löst, so erhält man eine ockergelbe breiartige sehr hygroskopische Substanz (nach Bolley $HO . SO_3 + CrO_3$), die, an die Luft gebracht, durch Aufnahme von Feuchtigkeit sich schnell roth färbt, in Folge einer Ausscheidung von Chromsäure. Schrötter erhielt ebenfalls ein gelbbraunes Sediment, für welches er die annähernde Formel $CrO_3 . 3 SO_3$ giebt.

Wir kennen kein Chromsäurehydrat weder für sich noch in Verbindungen, aus Lösungen wird immer Anhydrid erhalten.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XVI, S. 102. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 113. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 616.

Mit Wasserstoffhyperoxyd zusammengebracht soll die Chromsäure Sauerstoff aufnehmen, und nach Barreswill

Ueberchromsäure

bilden, welche Säure noch nicht isolirt ist, ihre Formel soll Cr_2O_7 sein. Man erhält diesen Körper, wenn man wässeriges Wasserstoffhyperoxyd mit in Wasser gelöster Chromsäure oder einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure mischt, das Gemisch färbt sich durch Bildung von Ueberchromsäure satt indigblau, doch verliert es die Farbe meist sehr schnell unter Entwickelung von Sauerstoffgas. Die Auflösung der Säure in Aether ist viel beständiger als die wässerige Lösung. Man erhält sie, indem man Bariumhyperoxyd mit wässeriger Salzsäure oder Salpetersäure neutralisirt, die Lösung mit einer Schicht Aether übergiesst, tropfenweise eine Lösung von saurem chromsauren Kali zufügt und umschüttelt, wodurch eine untere wässerige entfärbte Schicht und eine blaue ätherische Lösung entsteht. Beim Verdunsten derselben verschwindet die blaue Farbe unter Sauerstoffentwickelung und es bleibt Chromsäure zurück.

Alkalien zersetzen die Ueberchromsäure unter Bildung von chromsaurem Alkali und Sauerstoffgas. Ammoniak und Pflanzenalkalien können jedoch in Aether gelöst in Verbindung mit der Säure bestehen. Das beständigste Salz ist, nach Barreswil, das in Aether unlösliche in Weingeist lösliche Chininsalz, welches man ohne Zersetzung trocknen kann.

Schönbein [1]) fand, dass bei Anwendung völlig säurefreien Wasserstoffhyperoxyds und eben solcher Chromsäure eine violette Lösung entsteht, welche durch Zusatz einer geringen Menge vieler unorganischen und organischen Säuren tief lasurblau, nach Zusatz einer Alkalilösung sofort wieder violett wird. Er hält es für möglich, dass die violette Flüssigkeit eine Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd, und die lasurblaue vielleicht eine Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd und der zugesetzten Säure sei.

Aschoff [2]) hat neuerdings in einer Untersuchung über die Ueberchromsäure deren Formel Cr_2O_7 sehr wahrscheinlich gemacht. Wird, nach ihm, die intensiv gefärbte ätherische Lösung derselben mit einer solchen Menge sehr verdünnte Kalilösung, dass die ätherische Schicht noch schwach blau erscheint, geschüttelt, so hat die wässerige völlig neutrale Flüssigkeit eine eigenthümlich blauviolette intensive Färbung, die auch ziemlich constant ist. Lässt man dann noch mehr verdünnte Kalilösung eintröpfeln, so geht die Färbung allmälig in die hellgelbe des einfach-chromsauren Kalis über, während aus der ganzen Flüssigkeit sich Bläschen von Sauerstoffgas entwickeln. Aschoff meint daher, die blaue Farbe käme der Lösung der freien Säure, die blauviolette der ihrer Verbindungen zu. Er erhielt auch beim Mischen einer Chromsäurelösung, welche frei von anderen Säuren war, mit einer Wasserstoffhyperoxydlösung, welche gleichfalls keine freie Säure enthielt, so-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 257. — [2]) Inauguraldissertation. Ueber die Uebermangansäure und Ueberchromsäure. Berlin 1861; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 401 u. 487; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CV, S. 129.

gleich eine blaue Flüssigkeit; Aether, mit derselben geschüttelt färbte sich blau.

Nach Storer [1]) ist die färbende Kraft der Ueberchromsäure so gross, dass beim Schütteln einer Lösung von einem Theil zweifach-chromsauren Kalis in 30000 bis 40000 Theilen Wasser mit Wasserstoffhyperoxyd enthaltendem Aether die blaue Färbung des Aethers noch erkennbar ist, er empfiehlt dieselbe daher als sehr empfindliche und charakteristische Reaction auf Chromsäure (s. S. 1200).

Schönbein [2]) benutzt die Bildung der blauen ätherischen Lösung aus Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd, um das letztere selbst in sehr geringer Menge zu erkennen. *Hl.*

Chromsaure Salze. Die Chromsäure kann sich fast mit allen Basen verbinden; ihre Salze sind meistens wohl krystallisirbar und isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Die Alkalien, Strontian, Kalk, Magnesia geben damit lösliche Salze, die der übrigen Metalloxyde sind unlöslich oder schwer löslich.

Mit den Alkalien bildet die Chromsäure zwei Reihen von Salzen, neutrale gelbe Salze $RO.CrO_3$ und zweifach-saure meistens rothe, $RO.2CrO_3$, kein basisches Wasser enthaltend; man kennt indessen auch ein dreifach-chromsaures Kali. Man kann sie entweder durch directe Sättigung einer Base mit der Säure darstellen, oder indem man Chromoxyd mit einem Alkali und dessen salpetersaurem Salz glüht. Die unlöslichen Verbindungen der Chromsäure werden durch doppelte Zersetzung erhalten.

Auf Zusatz einer Mineralsäure zur Lösung eines neutralen Salzes färbt sich dieses durch Bildung eines sauren Salzes roth, und das saure Salz wird durch Neutralisiren mit Alkali wieder gelb. In den Lösungen der chromsauren Salze bringen Baryt-, Blei- und Wismuthsalze einen gelben, Quecksilbersalze einen ziegelrothen und Silbersalze einen purpurrothen Niederschlag hervor. Durch reducirende Mittel wird die Chromsäure in denselben in Chromoxyd übergeführt. Mit Salzsäure gekocht, geben sie eine grüne Lösung von Chlorid. Mit Kochsalz und Schwefelsäure erwärmt, liefern sie gelbrothe Dämpfe von Chromacichlorid.

Die chromsauren Salze mit schwacher Basis geben beim Glühen Chromoxyd, die sauren Salze der Alkalien unter Sauerstoffentwickelung Chromoxyd und neutrales Salz.

Die unlöslichen chromsauren Salze geben beim Schmelzen mit Salpeter chromsaures Alkali, das man mit Wasser ausziehen kann.

Die Salze der Chromsäure haben in Auflösungen einen bittermetallischen Geschmack und wirken innerlich giftig.

Chromsaures Ammoniumoxyd. 1) Neutrales Salz, $NH_4O.CrO_3$, wird erhalten durch Verdunsten eines Gemisches von Chromsäure mit überschüssigem Ammoniak, oder durch Zersetzung von chromsaurem Baryt mit schwefelsaurem Ammoniak. Hirzel [3]) empfiehlt zur Darstellung von reinem Salz Chromacichlorid allmälig zu überschüssigem wässerigen Ammoniak zu setzen und die Lösung dann

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 44. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 65. — [3]) Zeitschr. f. Pharm. 1852, S. 24.

unter 60° C. zu verdunsten, wo zuerst chromsaures Ammoniak auskrystallisirt, was man durch Umkrystallisiren reinigen kann.

Krystallisirt in citronengelben alkalisch reagirenden stechend schmeckenden luftbeständigen Nadeln. Sehr leicht löslich, liefert beim Erhitzen grünes Oxyd.

2) Zweifach-saures Salz: $NH_4O . 2 CrO_3$ (Richmond und Abel[1]). Darby[2]) hielt die Verbindung für $NH_3 . 2 CrO_3$. Eine Lösung von Chromsäure wird in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit Ammoniak gesättigt, der andere zugesetzt und dann das Ganze über Schwefelsäure verdunstet. Orangefarbige Krystalle, die beim Erhitzen grünes Oxyd (s. S. 1218) geben. Luftbeständig, löslich in Wasser.

3) Sechsfach-saures Salz: $NH_4O . 6 CrO_3 + 10 HO$. Rammelsberg[3]) erhielt beim Verdunsten einer mit Ammoniak zur Hälfte neutralisirten Chromsäure ein braungelbes stark efflorescirendes Salz in nicht bestimmbaren Krystallen.

Ein Doppelsalz mit Quecksilberchlorid: $NH_4O . 2 CrO_3 + HgCl + HO$, wird erhalten, wenn man gleiche Theile der Salze in einer ziemlich grossen Menge Wasser löst und die Lösung durch Eindampfen hinreichend concentrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Doppelverbindung in schönen grossen sechsseitigen Prismen von glänzend rother Farbe aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhielten Richmond und Abel ein Salz $3 (NH_4O . 2 CrO_3) + HgCl$ in schönen rothen Nadeln.

Chromsaurer Baryt: $BaO . CrO_3$. Man erhält es als blass citronengelbes Pulver durch Fällen von chromsaurem Kali mit Chlorbarium oder Barytwasser. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht mit rothgelber Farbe in Salpetersäure, Salzsäure oder überschüssiger Chromsäure, und ist aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder abscheidbar.

Es wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaure und schwefelsaure Alkalien zersetzt, leichter und schneller in der Hitze.

Aus der concentrirten Lösung des Salzes in Chromsäure wird, nach Bahr[4]), durch Verdünnen nur ein Theil wieder abgeschieden. Der gelöst bleibende Theil giebt ein in gelbbraunen sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes saures Salz, $BaO . 2 CrO_3 + 2 HO$, welches sich in Wasser langsam und unter Abscheidung von neutralem Salz zersetzt. Beim Verdunsten im leeren Raum krystallisiren nach Ausscheidung des neutralen Salzes erst etwas zweifach-chromsaurer Baryt, dann ein saures Salz in Verbindung mit chromsaurem Kali.

Der chromsaure Baryt kommt als gelber Ultramarin als Malerfarbe im Handel vor.

Chromsaure Beryllerde ist ein gelb gefärbter unlöslicher Niederschlag.

Chromsaures Bleioxyd. 1) Neutrales, $PbO . CrO_3$, findet sich als Chrombleierz oder Rothbleierz (s. d.) krystallisirt. Als hellgelber unlöslicher Niederschlag wird es erhalten, wenn man die verdünnte Auflösung eines neutralen Bleioxydsalzes mit einer Lösung

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. IV, p. 199. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 204; Chem. Soc. Quart. Journ. T. I, p. 20. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 507. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 60.

von chromsaurem Kali zersetzt. Bei Anwendung concentrirter oder basischer Flüssigkeiten ist die Farbe des Niederschlags orange. Auf 1 Aeq. neutrales chromsaures Kali reicht 1 Aeq. Bleizucker hin, auf 1 Aeq. zweifach-chromsaures Kali 2 Aeq. Bleizucker. Das neutrale Bleisalz wird als Chromgelb (s. d. Art.) vielfach benutzt.

Das chromsaure Bleioxyd kann auch durch Zersetzen von schwefelsaurem Blei oder Chlorblei mit chromsaurem Kali erhalten werden.

Das chromsaure Bleioxyd ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Säure, löst sich aber leicht in Kalilauge; es lässt sich ohne Zersetzung schmelzen zu einer braunen nach dem Erkalten strahligen Masse, welche ein dunkelgelbes wenig hygroskopisches Pulver giebt. In hoher Temperatur geschmolzen, zerlegt es sich unter Sauerstoffgasentwickelung in ein Gemenge von Chromoxyd und basisch-chromsaurem Bleioxyd. Im Wasserstoffstrom erhitzt giebt es gegen 12 Proc. Sauerstoff ab und es bleibt ein Gemenge von metallischem Blei und Chromoxyd. Leitet man über dieses Gemenge beim Erhitzen Sauerstoffgas, so nimmt es wieder 7 Proc. auf. Ueber seine Anwendung zur Analyse solcher organischer Körper, die sehr viel Kohle, Chlor oder sehr wenig Wasserstoff enthalten, siehe den Art. Analyse organische, Thl. I, S. 853.

2) Basisches Salz: $2PbO.CrO_3$. Diese Verbindung entsteht, wenn der vorhergehenden ein Theil der Säure entzogen wird, indem man sie frischgefällt mit neutralem chromsauren Kali kocht, oder mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt, oder mit Kalihydrat behandelt, oder mit salpetersaurem Salz schmilzt. Man erhält auf diese Weise dunkel orange, aurorafarbene, bis ins Rothe gefärbte Verbindungen, zuweilen von schöner Zinnoberfarbe. Das basisch-chromsaure Blei wird als Chromroth (s. d. Art.) als Malerfarbe benutzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge, Säuren entziehen ihm Bleioxyd.

Chromsaures Ceroxydul: $CeO.CrO_3$. Die Lösung von kohlensaurem Ceroxydul in wässeriger Chromsäure setzt das neutrale Salz als ein gelbes Pulver ab; das Filtrat giebt beim Abdampfen saures Salz in kleinen rothen in Wasser löslichen Säulen.

Chromsaures Chromoxyd. Braunes Chromoxyd, Ueberchromoxyd, Chromsuperoxyd: $Cr_2O_3.CrO_3$ oder CrO_2.

Chromsäure und Chromoxyd können sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Man erhält solche Verbindungen durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Chromoxyds, so wie durch theilweise Reduction der Chromsäure mittelst Weingeist, schwefliger Säure, Stickoxyd, Eisenvitriol. Der braune Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines neutralen Chromoxydsalzes mit neutralem chromsauren Kali entsteht, ist ebenfalls chromsaures Chromoxyd. Aehnliche braune Verbindungen entstehen ferner beim Kochen einer Lösung von chromsaurem Ammoniak, bei Digestion von Chromsäure mit überschüssigem Chromoxyd; Chromsäure über 250° C. erhitzt, zerfällt in Sauerstoff und einen schwarzen Körper, eben solchen bildet Chromoxyd anhaltend bei 200° C. erhitzt unter Absorption von Sauerstoff. Auch eine mit Ammoniak oder mit Weingeist versetzte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali scheidet im Sonnenlichte, nicht im Dunkeln, einen reichlichen braunen Absatz aus (Vogel).

Diese braunen Verbindungen geben sämmtlich beim Erhitzen zuerst,

wenn sie Wasser enthalten, dieses ab; weiter erhitzt, werden sie unter Sauerstoffverlust zu Oxyd. In Säuren lösen sie sich mit brauner Farbe und werden aus diesen Lösungen durch Ammoniak unverändert gefällt. Mit Salzsäure erhitzt entwickeln sie Chlorgas. Alkalien entziehen ihnen die Chromsäure.

Hiernach lässt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob alle braunen Verbindungen als chromsaures Chromoxyd oder als eigenthümliches Chromsuperoxyd anzusehen sind. Krüger hält die beim Erhitzen des Chromoxydhydrats erhaltene Verbindung für ein Hyperoxyd, CrO_2, da er beim Erhitzen derselben mit Kochsalz und Schwefelsäure nur Chlor und kein Chromacichlorid erhalten habe. Ebenso gab der Niederschlag, welcher durch Ammoniak aus einer mit zweifach chromsaurem Kali gemischten Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd dargestellt, nur Chlorgas; nach Vogel ist es Superoxydhydrat $= CrO_2 + HO$. Der beim Erhitzen von Chromsäure über 200° C. erhaltene schwarze Körper ist, nach Traube, neutrales chromsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3 . 3 CrO_3$. Durch Wasser wird es beim Kochen löslich, und giebt dem Wasser zuerst eine gelbliche, dann tief braune Farbe.

Den Niederschlag, welcher beim Mischen der Lösungen von Chromalaun und neutralem chromsauren Kali entsteht, fand Rammelsberg nach dem Trocknen bei 100° C. $3 Cr_2O_3 . 2 CrO_3 + 9 HO$. Dieselbe Zusammensetzung zeigte der von Traube durch Reduction der Chromsäure mittelst Alkohol erhaltene Körper. Der in Wasser unlösliche Niederschlag löste sich in Salzsäure mit gelber, in Salpetersäure und heisser verdünnter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Diese Lösungen geben mit Ammoniak einen Niederschlag von Chromoxyd, während Chromsäure in Lösung bleibt. Kalilauge zersetzt die Verbindung schnell in Chromoxyd und Chromsäure, Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Chromoxydhydrat mit überschüssiger Chromsäure digerirt, giebt eine dunkelbraune Lösung, die zu einem harzähnlichen spröden in Weingeist löslichen Rückstand $= Cr_2O_3 . 4 CrO_3$ eintrocknet (Maus).

Beim Vermischen von neutralem Chromchlorid mit chromsaurem Kali erhält man, nach Berzelius, eine zuerst gelbe, dann braune Flüssigkeit, welche einen braunen Niederschlag, CrO_2, giebt, die Flüssigkeit bleibt braun und enthält vielleicht die vorige Verbindung gelöst.

Chromsaures Eisenoxyd. Beim Digeriren von wässeriger Chromsäure mit feuchtem Eisenoxydhydrat erhält man eine braune Lösung, die $Fe_2O_3 . 4 CrO_3$ enthält. Die Lösung trübt sich weder durch Verdünnung mit Wasser noch durch Kochen und liefert beim Verdunsten einen braunen, in Wasser und Weingeist löslichen harzartigen Rückstand. Das basische Salz ist ein braunes Pulver, welches durch Wasser in Chromsäure, die sich löst, und Eisenoxyd zerlegt wird.

Chromsaures Kadmiumoxyd, basisches, $5 CdO . 2 CrO_3 + 8 HO$, wird durch Fällen mit neutralem chromsauren Kali als orangegelber Niederschlag erhalten. Bei Zusatz von Ammoniak entsteht $(NH_4O . CrO_3) + NH_3 . CdO + 2 HO$, welches in durchsichtigen lebhaft gelben sechsseitigen Pyramiden krystallisirt. Die Krystalle zersetzen sich an der Luft und im Wasser.

Chromsaures Kali. 1) Doppeltsaures oder rothes chromsaures Kali: $KO . 2 CrO_3$. Als Material zur Darstellung dieses Salzes im Grossen dient der Chromeisenstein (s. S. 1213). Wird dies Mineral

fein gepulvert mit Salpeter geschmolzen, so bildet sich Eisenoxyd und chromsaures Kali. Wird die durch Auslaugen gewonnene Flüssigkeit ohne weiteres zur Krystallisation gebracht, so liefert sie neben anderen Salzen neutrales chromsaures Kali. War jedoch die Lauge vorher mit Salpetersäure oder mit roher Holzessigsäure übersättigt worden, so krystallisirt neben den anderen Salzen zweifach-chromsaures Kali.

Man kann den Chromeisenstein auch mit kohlensaurem Kali allein bei Zutritt von Luft zersetzen; der durch Waschen und Schlämmen von erdigen Beimengungen gereinigte Chromeisenstein wird fein gepulvert mit Pottasche gemischt und in einem Flammofen unter fortwährendem Umrühren anhaltend geglüht. Durch Auslaugen der Masse, Ansäuern der Lauge mit Essigsäure erhält man saures chromsaures Kali.

Meistens wird zur fabrikmässigen Darstellung des chromsauren Kalis das höchst fein gepulverte Erz, nach Jacquelain[1]), mit $^1/_2$ Thl. gebranntem Kalk gemengt, und die Masse in einem Flammofen unter häufigem Umrühren so lange im gelinden Rothglühen erhalten, bis sie eine gelblichgrüne Farbe angenommen. Die erkaltete Masse wird nun gepulvert, mit Wasser angerührt und dann mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Hierdurch wird ein Theil des Kalkes als schwefelsaurer Kalk abgeschieden, während der Rest als saurer chromsaurer Kalk in Lösung geht. Diese wird, nachdem Eisenoxyd durch Kreide ausgefällt ist, filtrirt, und kann nun für manche Zwecke unmittelbar angewendet werden, z. B. zur Darstellung von Chromgelb. Durch Zersetzung mit hinreichend kohlensaurem Kali erhält man saures chromsaures Kali, welches beim Abdampfen krystallisirt.

Man hat auch vorgeschlagen, ein Gemenge von gleichen Theilen Kali, Feldspath und gebranntem Kalk mit $^1/_4$ fein zertheiltem Chromeisenstein im Flammofen bei Luftzutritt 18 bis 20 Stunden zu glühen. Durch Ausziehen der Masse mit Wasser erhält man neutrales chromsaures Kali in Lösung.

Swindells erhitzt den Chromeisenstein mit seinem gleichen Gewicht Kochsalz oder Chlorkalium in einem Flammofen zum Weissglühen, während man stark erhitzten Wasserdampf darüber leitet. Es entstehen chromsaures Alkali und Salzsäure, welche das Eisenoxyd in Chlorid verwandelt und verflüchtigt.

Das zweifach-chromsaure Kali wird als dunkel orangefarbenes Pulver oder in schönen granatrothen Säulen oder Tafeln erhalten. Es ist luftbeständig, röthet Lackmus und schmeckt kühlend bitter und metallisch. Es wirkt durch Oxydation der organischen Substanz giftig sowohl innerlich als äusserlich durch Erzeugung bösartiger Geschwüre, an welchen die Arbeiter, die dieses Salz darstellen, sehr leiden. Bei 15° C. löst es sich in 10 Thln. Wasser, in siedendem Wasser löst es sich reichlicher und scheidet sich beim Erkalten in schönen Krystallen ab. In Weingeist ist es unlöslich. Es schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer durchsichtigen rothen Flüssigkeit, welche beim langsamen Erkalten schöne grosse Krystalle von derselben Form wie man sie aus der wässerigen Lösung erhält, liefert, die aber beim weiteren Erkalten

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 405; Bd. CVII, S. 134; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 478.

zu einem Pulver zerfallen. In der Weissglühhitze giebt es Sauerstoff, Chromoxyd und neutrales Salz. Eben so wird es von Kohle mit schwacher Verpuffung in der Hitze reducirt, und Papier und Kattun, mit der Lösung des Salzes getränkt und getrocknet, verglimmen beim Erwärmen wie Zunder. Ein mit der Salzlösung getränktes Papier färbt sich beim Trocknen am Licht dunkler, nicht im Dunkeln (Anwendung zur Darstellung von Lichtbildern).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas (etwa 16 Grm. von 100 Grm. Salz).

Mit Schwefel oder Salmiak erhitzt, wird es reducirt. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff Chromoxyd mit Schwefel gemengt. Schweflige Säure färbt die Lösung ohne Fällung grün durch Bildung von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd. Wird das Salz in kochender Salzsäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten chromsaures Chlorkalium (s. S. 1211). Gelöstes chromsaures Kali absorbirt eine bedeutende Menge Stickoxyd, färbt sich dabei dunkel und scheidet nach einiger Zeit braunes chromsaures Chromoxyd ab.

Das zweifach-chromsaure Kali ist das Material zur Darstellung aller übrigen Chrompräparate. Es kommt im Handel fast chemisch rein vor. Es dient oft als Reagens, indem es mit mehreren Basen gefärbte Niederschläge bildet; ausserdem wendet man es in den Laboratorien, wie in Färbereien, Druckereien u. s. w., vielfach als Oxydationsmittel an.

2) Neutrales oder gelbes: $KO . CrO_3$. Das Salz bildet sich beim Glühen von Chromeisenstein mit überschüssigem Alkali. Man stellt es dar aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kali. Es bildet rhombische blasscitronengelbe doppel-sechsseitige Pyramiden, ist isomorph mit schwefelsaurem Kali, und kann daher in jedem Verhältniss mit demselben zusammen krystallisiren.

Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch und hat einen kühlenden und anhaltend bitteren metallischen Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 2,705 (Kopp). Es löst sich in siedendem Wasser in allen Verhältnissen, 100 Thle. Wasser von 15° C. lösen etwa $48^1/_3$ Thle. des Salzes. Dabei hat es ein so grosses Färbevermögen, dass 1 Thl. Salz 40000 Thle. Wasser noch merklich, und 20 Thle. Salpeter, wenn man das Salz damit krystallisiren lässt, intensiv gelb färbt. Das Salz ist in Weingeist nicht löslich und wird durch diesen aus der wässerigen Lösung gefällt. Beim Abdampfen liefert die wässerige Lösung zuerst rothe Krystalle von zweifach-chromsaurem Kali und aus der alkalischen Mutterlauge krystallisirt alsdann das neutrale Salz.

Beim Erhitzen färbt es sich vorübergehend roth, in höherer Temperatur schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Glühen für sich wird es nicht zersetzt. Beim Glühen mit Kohle, Schwefel, Salmiak und anderen reducirenden Körpern bildet sich neben Kalisalz Chromoxyd (s. d.).

Säuren zersetzen das neutrale chromsaure Kali, selbst Kohlensäure (Schweizer[1]) und bilden saures Chromat. Schwefelwasserstoff und Schwefelkalium bewirken die Bildung von Chromoxydhydrat; schweflige Säure bildet zuerst braunes Chromoxyd, dann Chromoxydsalze

[1]) Buchn. N. Repert. d. Bd. III, S. 417.

(Berthier[1]). Arsenige Säure soll die Bildung einer gallertartigen Masse bewirken, die bei 100° C. getrocknet $= 4 KO . 3 Cr_2O_3 . 3 AsO_5 + 10 HO$ ist (Schweizer[2]).

Ein Doppelsalz aus schwefelsaurem und zweifach-chromsaurem Kali wird, nach Reinsch, erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit weniger Schwefelsäure vermischt, als zur vollständigen Ausfällung der Chromsäure erforderlich ist. Beim Umkrystallisiren erhält man die Verbindung in sternförmig gruppirten Nadeln.

3) Dreifach-chromsaures Kali, $KO . 3 CrO_3$, krystallisirt beim Erkalten aus einer bei 60° C. bereiteten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in gewöhnlicher Salpetersäure in perlmutterglänzenden, tiefrothen Prismen von 3,631 specif. Gewicht; sie werden an der Luft allmälig schwarz und schmelzen bei 145° bis 150° C.

Chromsaures Kali-Ammoniumoxyd, $KO . CrO_3 + NH_4O . CrO_3$, krystallisirt aus einer concentrirten mit Ammoniak gesättigten Lösung von saurem chromsauren Kali beim Abkühlen in einer Kältemischung oder beim Verdunsten über Aetzkalk; ist anscheinend mit schwefelsaurem Kali isomorph. An der Luft werden die Krystalle unter Ammoniakverlust rothgelb (Johnson[3]).

Chromsaures Kali-Quecksilberchlorid, $KO . CrO_3 + 2 HgCl$, entsteht, wenn man gleiche Aequivalente von einfach-chromsaurem Kali und Quecksilberchlorid unter Zusatz von so viel Salzsäure zusammenbringt, dass der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Es bildet kleine schwach roth gefärbte, leicht in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit lösliche Krystalle.

Ein Salz: $KO . CrO_3 + HgCl$, wird in rothen spiessigen Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung gleicher Aequivalente von zweifach-chromsaurem Kali und Quecksilberchlorid der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Chromsaures Kali-Quecksilbercyanid, $2 (KO . CrO_3) + 3 HgCy$, erhielt Rammelsberg in hellgelben blättrigen Krystallen durch freiwillige Verdunstung einer Auflösung von 1 Thl. einfach-chromsaurem Kali und 3 Thl. Quecksilbercyanid.

Chromsaurer Kalk: 1) $CaO . CrO_3 + 2 HO$. Man erhält ihn durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in wässeriger Chromsäure, oder durch Vermischen concentrirter Lösungen von chromsaurem Kali und Chlorcalcium. Er scheidet sich als hellgelber Niederschlag ab. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist; gegen 200° C. erhitzt verliert es sein Krystallwasser, und ist dann in Wasser sehr wenig löslich (Fehling). Das wasserfreie Salz wird als Farbe benutzt.

2) Saures Salz, $CaO . 2 CrO_3 + 3 HO$, bildet sich durch Lösen des neutralen Salzes in Chromsäure und Verdunsten der Lösung in deliquescirenden rothen Krystallen.

Chromsaures Kalk-Kali, $KO . CrO_3 + CaO . CrO_3 + 2 HO$ (Schweitzer[4]), entsteht beim Sättigen von zweifach-chromsaurem Kali mit Kalkhydrat; der überschüssige Kalk wird mit Kohlensäure

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 77. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 267. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 261. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 257.

gefällt, dann bei 30° bis 40° C. eingedampft (Rammelsberg[1]). Das Salz bildet seidenglänzende Krystalle von citronengelber Farbe.

Bahr[2]) erhielt ein Salz = $5(CaO . CrO_3) + KO . CrO_3$ beim langsamen Abdampfen von neutralem Chlorcalcium mit einfach-chromsaurem Kali als ein körniges schön hochgelbes Salz. Es löst sich in Wasser und decrepitirt beim Erhitzen.

Chromsaures Kobaltoxydul: $3 CoO . CrO_3 + 4 HO$ (nach Sarzeau und Malaguti[3]). Die Lösungen der Kobaltsalze werden durch chromsaures Kali hellrothbraun gefällt, die Flüssigkeit bleibt pomeranzengelb.

Chromsaures Kupferoxyd. Uebergiesst man unreines Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure, so erhält man, nach Dröge[4]), eine braune Lösung, worin sich ein braunes Pulver, wahrscheinlich viertelchromsaures Kupferoxyd, absetzt. Filtrirt man durch Asbest und stellt die Lösung über Schwefelsäure unter eine Glocke, so bilden sich nach einiger Zeit grüne Krystalle, welche aus schwefelsaurem Kupferoxyd bestehen, worin ein Theil der Schwefelsäure durch Chromsäure vertreten ist (Kopp[5]). Die davon abgegossene Lauge ist von Schwefelsäure frei, und giebt beim Eindunsten:

Zweifach-chromsaures Kupferoxyd, $CuO . 2 CrO_3 + 2 HO$. Die braunschwarzen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und zerfliessen an der Luft zu einem Syrup, sie lösen sich auch in Weingeist und mit grüner Farbe in Ammoniak. Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht viel von dem braunen unlöslichen Salze, bei 100° C. entweicht alles Wasser, beim Glühen zersetzt sich die Verbindung.

Ein basisches Salz $4 CuO . CrO_3 + 5 HO$, erhielten Malaguti und Sarzeau durch Vermischen siedender Lösungen von einfach-chromsaurem Kali mit basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd als chocoladebraunen Niederschlag.

Chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak, $3 CuO . 2 CrO_3 + 5 NH_3 + HO$. Wird viertelchromsaures Kupferoxyd noch feucht mit ein wenig Wasser angerührt und Ammoniakgas hineingeleitet, so löst sich das Salz zu einer schön grünen Flüssigkeit auf, welche unter 0°C. schön dunkelgrüne prismatische Krystalle absetzt. Die Verbindung verliert an der Luft bald ihr Ammoniak. Von Wasser wird sie in unlösliches basisch-chromsaures Kupferoxyd und basisch-chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak zersetzt, welches sich in Wasser mit smaragdgrüner Farbe löst. Dies basische Ammoniaksalz wird auch erhalten, wenn man das lösliche zweifach-chromsaure Kupferoxyd mit Ammoniak behandelt (Malaguti und Sarzeau).

Chromsaures Kupferoxyd-Kali, $KO . CrO_3 + 3 CuO . 2 CrO_3 + 3 HO$, wird nach Knop[6]) erhalten, wenn man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali übergiesst, oder eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschuss von zweifach-chromsaurem Kali mischt und allmälig Kalilauge zusetzt. Man erhält ein hellbraunes Pulver, welches aus mikroskopischen durchscheinenden sechsseitigen Tafeln besteht. Es ist in

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 507. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 60. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 431. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 39. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 386. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 52.

Wasser so gut wie unlöslich, in kohlensaurem und kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefgrüner Farbe. Diese Lösungen, wenn heiss gesättigt, geben beim Erkalten stark glänzende grüne Säulen.

Chromsaures Lithion, $LiO . CrO_3$, krystallisirt in pomeranzengelben schief rhombischen Säulen, die sich leicht in Wasser lösen.

Chromsaure Magnesia, $MgO . CrO_3 + 7 HO$, wird erhalten durch Auflösen von Magnesia in wässeriger Chromsäure und Abdampfen. Die Krystalle sind mit dem Bittersalz isomorph, citronengelb, und lösen sich leicht in Wasser. Specif. Gewicht bei 15° C. = 1,66.

Chromsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $NH_4O . CrO_3 + MgO . CrO_3 + 6 HO$, wird aus der gemischten Lösung der beiden Salze in klaren gelben Krystallen erhalten, welche mit dem entsprechenden schwefelsauren Doppelsalz isomorph sind.

Chromsaures Magnesia-Kali, $MgO.CrO_3 + KO.CrO_3 + 2HO$, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Magnesia oder kohlensaurer Magnesia neutralisirt und abdampft. Es bildet gelbe vierseitige Tafeln, die bei anfangender Glühhitze schmelzen, Sauerstoff entwickeln und ein Gemenge von chromsaurem Kali, Magnesia und Chromoxyd-Magnesia hinterlassen. Löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chromsaures Manganoxyd: $3 (Mn_2O_3 . CrO_3) + Cr_2O_3 + 6 HO$. Versetzt man Manganchlorid mit chromsaurem Kali, so entsteht ein Niederschlag (Fairrie[1]).

Chromsaures Manganoxydul, Basisches Salz: $2 MnO . CrO_3 + 2 HO$. (Warrington[2]), (Reinsch[3]). Wenn man, nach Warrington, eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von einfach-chromsaurem Kali mischt, so wird die Flüssigkeit tieforangeroth, und allmälig scheidet sich ein krystallinisches Salz aus. Aus einer concentrirten Lösung scheidet es sich rascher in runden Körnern ab. Es ist mit brauner Farbe durchscheinend und löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure mit orangegelber Farbe. Die Verbindung enthält, nach Fairrie, Chromoxyd (s. vor. Art.).

Chromsaures Molybdänoxyd. Die neutrale Verbindung löst sich mit gelber Farbe in Wasser und giebt beim freiwilligen Verdunsten weisse schuppige nadelförmige Krystalle. Das saure Salz ist eingetrocknet eine amorphe braune Masse. Die Auflösung beider, mit Ammoniak versetzt giebt einen Niederschlag von basisch chromsaurem Molybdänoxyd.

Chromsaures Natron kann direct aus Chromeisenstein in analoger Weise erhalten werden, wie das Kalisalz.

Das neutrale Salz, $NaO . CrO_3$, krystallisirt $NaO . CrO_3 + 10 HO$, wurde von Kopp[4]) dargestellt durch Glühen von 1 Thl. Chromoxyd mit 2 Thln. salpetersaurem Natron und Abdampfen der filtrirten wässerigen Lösung. Johnson[5]) erhielt es beim Verdunsten einer mit kohlensaurem Natron gesättigten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali bei 0° C. Es kann durch Zersetzung von chromsaurem Baryt oder Kalk mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Natron oder durch

---

[1]) Quart. Journ. of. Chem. Soc. T. IV, p. 300. — [2]) L'Institut. Nr. 513, S. 366 — [3]) Pogg. Annal. Bd. LV, S. 97. — [4]) Annal. de Chem u. Pharm. Bd. XLII, S. 99. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 261.

Neutralisiren der Chromsäure mit Natroncarbonat erhalten werden. Das Salz krystallisirt bei niederer Temperatur in gelben durchsichtigen dem Glaubersalz isomorphen Krystallen; es reagirt alkalisch und hat einen stark metallischen Geschmack. Die Krystalle schmelzen schon in der Wärme der Hand, werden in Weingeist durch Verlust ihres Wassers undurchsichtig und zerfliessen schnell an der Luft. Sie lösen sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. Die wässerige Lösung über 30° C. abgedampft, scheidet wasserfreies Salz ab.

Das zweifach chromsaure Natron, $NaO . 2 CrO_3$, bildet hyacinthrothe dünne Säulen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Im Uebrigen verhalten sich diese Salze wie die entsprechenden Kalisalze.

Chromsaures Nickeloxydul. Chromsäure löst Nickeloxydulhydrat und kohlensaures Nickeloxydul mit gelbrother Farbe, nach Malaguti und Sarzeau zu saurem Salz. Wird die Lösung eines neutralen Nickeloxydulsalzes im Sieden mit einfach-chromsaurem Kali gefällt, so erhält man einen amorphen Niederschlag von basischem Salz, $4 NiO . CrO_3 + 6 HO$, welches die Farbe von spanischem Schnupftabak hat. Uebergiesst man dieses oder das lösliche Salz mit Ammoniak, so erhält man ein schweres gelbgrünes Krystallpulver, $NiO . CrO_3 + 3 NH_3 + 3 HO$, welches durch Luft und Wasser zersetzt wird.

Chromsaures Quecksilberoxyd, $HgO . CrO_3$, wird, nach Geuther[1]), erhalten, wenn man etwa gleiche Theile Chromsäure in wässeriger Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd kocht und allmälig eindampft, bis alles Oxyd verschwunden ist und sich an dessen Stelle rothe Krystalle vorfinden. Die Mutterlauge liefert beim Concentriren neue Mengen der Verbindung.

Rhombische dunkelgranatrothe Prismen, die beim Erwärmen dunkler werden. Die Krystalle werden von Wasser schon in der Kälte, vollkommen aber beim Erwärmen in amorphes basisches Salz, $3 HgO . CrO_3$, und freie Chromsäure zerlegt. Die Krystalle lösen sich leicht in Salzsäure, aus welcher Lösung Natronlauge gelbes Quecksilberoxyd, oder vielleicht basisches Salz, fällt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in der Kälte, indem ein grosser Theil davon in Lösung geht, in eine amorphe gelbe Verbindung; mässig concentrirte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure wirken ebenso, nur bleibt mehr von dem gelben basischen Salz zurück.

Ein basisches Salz $3 HgO . CrO_3$, gemengt mit einem weniger basischen Salz, wird durch Fällen der Mutterlauge von neutralem Salz mit kohlensaurem Natron erhalten. Beim Kochen des Niederschlags mit Natronlauge soll sich dann ein Salz $7 HgO . 2 CrO_3$ bilden. Dasselbe Salz soll sich beim Kochen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit concentrirter Lösung von zweifach-chromsaurem Kali bilden, wenn man so lange kocht, bis es in ein ziegelrothes Pulver verwandelt ist. Wird dieser Körper nun nach mehrmaligem Decantiren mit mässig concentrirter Salpetersäure erwärmt, so bleibt $7 HgO . 2 CrO_3$ zurück. Es ist ein amorphes schweres gelbes Pulver mit einem Stich ins Orange, das sich nur frisch gefällt und ohne (mit Natronlauge) gekocht zu sein in concentrirter Salpetersäure löst. Es wird nur von concentrir-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 244.

ter Schwefelsäure und dann erst in der Hitze in weisses schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt, Salzsäure aber löst es leicht auf.

Beim Eingiessen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali scheidet sich, nach Millon, das drittelsaure Salz $3 HgO . CrO_3$ als ziegelrother Niederschlag aus. Dasselbe Salz soll auch beim Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von chromsaurem Kali entstehen.

Rothes Quecksilberoxyd, mit chromsaurem Kali gekocht, soll viertelsaures Salz $4 HgO . CrO_3$ bilden, das dunkelviolett oder braun ist.

Werden, nach Geuther[1]), äquivalente Mengen von Cyanquecksilber-Cyankaliumlösung und basisch-chromsaurem Quecksilberoxyd längere Zeit gekocht, so erhält man, nachdem zuerst basisches Cyanquecksilber ausgeschieden ist, aus der gelben Mutterlauge eine Verbindung, welche $K Cy . Hg Cy$ und $HgO . CrO_3$ enthält.

Chromsaures Quecksilberoxydul. Neutrales: $Hg_2O . CrO_3$. Man erhält es leicht als krystallinisches prachtvoll rothes Pulver, wenn man das basische Salz mit etwas verdünnter Salpetersäure kocht oder das Doppelsalz von Cyanquecksilber und chromsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt.

Durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch chromsaures Kali erhält man basisch-chromsaures Quecksilberoxydul, $4 Hg_2O . 2 CrO_3$, als ein dunkelziegelrothes Pulver.

Das chromsaure Quecksilberoxydul giebt beim Erhitzen Sauerstoff, Quecksilber und schön grünes Chromoxyd.

Chromsaures Silberoxyd. Eine saure Verbindung $AgO . 2 CrO_3$ wird erhalten, wenn reines metallisches Silber, unter Zusatz von Schwefelsäure, in eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali gestellt, oder wenn eine Auflösung des letztern, die freie Säure enthält, durch ein Silberoxydsalz gefällt wird. Der carminrothe Niederschlag ist theilweise in Wasser löslich und krystallisirt daraus in rhomboidalen dunkelbraunen, beim Durchscheinen rothen Krystallen, die ein rothes Pulver geben.

Neutrales Salz, $AgO . CrO_3$, wird entweder durch Zersetzung des neutralen Kalisalzes mit neutralem Silberoxydsalz als rother Niederschlag erhalten, oder indem man das vorhergehende Salz mit Wasser kocht, wo ein Theil desselben in Chromsäure und krystallinisches neutrales chromsaures Silberoxyd zerlegt wird, das beim durchfallenden Lichte grün ist und ein rothes Pulver liefert. Aus einer Lösung des sauren Salzes in Ammoniak scheidet sich dasselbe Salz beim Abdampfen in dunkelgrünen metallglänzenden Rinden ab.

Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak: $AgO . CrO_3 + 2 NH_3$. Durch heisses Auflösen des chromsauren Silberoxyds in Ammoniak und Krystallisation erhalten; bildet gelbe Krystalle, die an der Luft das Ammoniak verlieren. Dieses Salz hat dieselbe Form und Zusammensetzung, wie die entsprechenden schwefelsauren und selensauren Salze.

Chromsaures Silberoxyd-Quecksilbercyanid, $AgO . 2 CrO_3 + 2 Hg Cy$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von neutralem chromsauren Kali-Quecksilbercyanid mit salpetersaurem Silberoxyd unter Erhitzen mit so viel Salpetersäure, bis Alles wieder gelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich rothe nadelförmige Krystalle aus, die in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 241.

heissem Wasser löslicher als in kaltem sind, von Salpetersäure zersetzt werden und beim Erhitzen explodiren.

Chromsaurer Strontian. Man fällt chromsaures Kali durch Chlorstrontium. Hellgelbes Pulver, leicht in Salz-, Salpeter- und Chromsäure löslich, wenig in Wasser, doch leichter als das Barytsalz.

Chromsaure Thonerde: $Al_2O_3 . CrO_3 + HO$. Versetzt man eine Lösung von Alaun mit chromsaurem Kali, so entsteht ein flockig gelber in Alaunlösung löslicher Niederschlag (Fairrie[1]). Durch Sättigen von wässeriger Chromsäure mit feuchtem Thonerdehydrat und Abdampfen der Lösung erhält man eine harzähnliche Masse, wahrscheinlich $Al_2O_3 . CrO_3$ (Maus[2]).

Chromsaures Uranoxyd. Salpetersaures Uranoxyd giebt mit einfach-chromsaurem Kali einen ockergelben Niederschlag. Die gelbe herb schmeckende Lösung des kohlensauren Uranoxyds in wässeriger Chromsäure liefert feuerrothe kleine Krystalle. Dies Salz schmilzt in gelinder Glühhitze mit theilweiser Zersetzung.

Chromsaures Vanadoxyd. Die braungelbe Lösung des Vanadoxydhydrats in wässeriger Chromsäure giebt beim Verdampfen eine glänzende dunkelbraune firnissartige Masse, die sich im Wasser nur noch theilweise zu einer gelben Flüssigkeit löst.

Chromsaures Wismuthoxyd. 1) $3 BiO_3 . 2 CrO_3$. Wird eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine mässig concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kali gegossen, so dass letzteres überschüssig bleibt, so erhält man einen eigelben flockigen voluminösen Niederschlag, der später sich krystallinisch zusammenzieht, sehr dicht, schwer und körnig wird. Er ist in kochendem und kaltem Wasser unlöslich, lässt sich bei 100° bis 125° C. trocknen ohne Zersetzung, beim Glühen jedoch färbt er sich tief schwarzgrün und behält auch diese Farbe nach dem Erkalten. Salpetersäure und Salzsäure lösen das gelbe Salz zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche von Wasser getrübt wird, indem sich basisch-salpetersaures Salz oder basisch-Chlorwismuth ausscheidet. Wird das obige Salz nur mit wenig Säure behandelt, so bleibt ein gelbes Salz, $BiO_3 . 2 CrO_3$, zurück. Dieses Salz wird auch durch Fällen von saurem chromsauren Kali mit schwach saurer Wismuthlösung erhalten (Löwe[3]).

Nach Pearson[4]) bildet sich beim Fällen im letzteren Fall immer ein ganz unlösliches Salz $BiO_3 . CrO_3$, welches er wegen der Unlöslichkeit zur Bestimmung des Wismuths benutzt.

2) $3 BiO_3 . 2 CrO_3$. Wird eine mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd in der Hitze gesättigte Salpetersäure in eine Lösung von einfach-chromsaurem Kali gegossen, so erhält man einen gelben Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Wasser ein citronengelbes Pulver darstellt, das unlöslich in Wasser ist. Es lässt sich glühen, ohne zu schmelzen und zersetzt zu werden. In verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ist das Salz leicht löslich, die Lösung lässt bei Zusatz von Wasser basisch-salpetersaures Wismuthoxyd fallen. Alkalien verwandeln es in ein orange- oder hochrothes Salz um. Behandelt man

---

[1]) Chem. Centralbl. 1852, S. 212. — [2]) Pogg Annal. Bd. XI, S. 81.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 288 u. 463. — [4]) Pearson, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 255.

es mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Salzsäure oder Salpetersäure, so erhält man wieder $BiO_3 . 2 CrO_3$ (Löwe).

Chromsaure Yttererde ist ein lösliches in kleinen gelben Prismen krystallisirendes Salz.

Chromsaures Zinkoxyd. Wird gelöstes Zinksalz mit einfach-chromsaurem Kali versetzt, so erhält man einen gelben Niederschlag, ein basisches Salz.

Malaguti und Sarzeau[1]) erhielten beim Behandeln von kohlensaurem Zinkoxyd mit reiner Chromsäure ein gelbes krystallinisches basisches Salz, $4 ZnO . CrO_3 + 5 HO$. Beim Kochen dieses Salzes mit Chromsäure, so lange sich noch etwas auflöst, erhielten sie ein lösliches nicht krystallisirbares Zinksalz $2 ZnO . 3 CrO_3$.

Chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Giesst man auf das vierfach-basische Salz concentrirtes Ammoniak, lässt damit in einer verschlossenen Flasche stehen, und leitet dann zu wiederholten Malen Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so erhält man allmälig eine Lösung, die mit Alkohol vermischt wird bis dadurch kein Niederschlag entsteht. Darauf leitet man von Neuem Ammoniak von Zeit zu Zeit in die Flüssigkeit, bis sich diese durch Ausscheidung gelber cubischer Krystalle, $ZnO . CrO_3 + 2 NH_3 + 5 HO$, verdickt. Sie lösen sich in Ammoniak auf und sind durch Alkohol wieder fällbar. Wasser scheidet daraus basisch-chromsaures Zinkoxyd ab und löst chromsaures Ammoniak. Wird das lösliche chromsaure Zinkoxyd, $2 ZnO . 3 CrO_3$, mit überschüssigem Ammoniak gemischt und dann Weingeist zugefügt, so erhält man einen reichlichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag: $NH_4O . CrO_3 + 2 ZnO . CrO_3 + 4 NH_3 + 8 HO$ (Malaguti und Sarzeau).

Chromsaures Zinkoxyd-Kali. Lässt man den durch Fällen von Zinkvitriol mittelst chromsaurem Kali erhaltenen Niederschlag 24 Stunden unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich in ein pomeranzengelbes Pulver, welches ein Doppelsalz von chromsaurem Kali mit chromsaurem Zinkoxyd ist. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, färbt aber grosse Mengen desselben gelb. in kochendem Wasser löst es sich mit tief gelber Farbe unter Abscheidung eines helleren basischen Salzes. Beim Glühen hinterlässt es einen dunkelbraunen Rückstand, aus welchem Wasser einfach-chromsaures Kali auszieht mit Zurücklassung von Chromoxyd-Zinkoxyd.

Chromsaures Zinnoxyd. Zinnchlorid giebt mit chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen braungelb durchscheinend wird, und beim Glühen in violettes zinnsaures Chromoxyd übergeht.

Chromsaures Zinnoxydul. Bringt man Zinnchlorür unter Umrühren zu überschüssigem chromsauren Kali, so fällt chromsaures Zinnoxydul in gelben käseartigen Flocken. Verfährt man bei der Fällung umgekehrt, so entsteht ein grünweisser Niederschlag, vielleicht zinnsaures Chromoxyd. Das Salz lässt beim Glühen einen violetten Rückstand. *Hl.*

---

[1]) Beim Digeriren von kohlensaurem Zink mit schwefelsäurehaltender Chromsäure bildet sich hauptsächlich schwefelsaures Salz (Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 386).

Chromschleimsäure s. unter Chromcitronsäure S. 1212.

Chromspath, syn. Rothbleierz (Bd. VI, S. 889.)

Chromstahl, s. unter Stahl bei Eisen.

Chromsteine wurden mit Chromocker imprägnirte und dadurch grün gefärbte Gesteine genannt.

Chromsulfurete, Cr_2S_3. Das dem Oxyd entsprechende Chromsulfuret kann auf nassem Wege nicht hervorgebracht werden, indem Schwefelkalium aus den Lösungen des Chromoxyds dieses als Hydrat niederschlägt. Es wird erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff über weissglühendes Chromoxyd, oder auch wenn trockenes Schwefelwasserstoffgas über Chromsäure, Chromoxyd oder Chromchlorid in heftiger Glühhitze geleitet wird, ferner durch Erhitzen von Chromoxydhydrat mit Schwefel im luftleeren Raume und durch Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Fünffach-Schwefelkalium in sehr hoher Temperatur.

Das Chromsulfuret ist, je nach der Darstellungsweise, dunkelgrau oder schwarz, zuweilen glänzend krystallinisch, nicht metallisch, jedoch durch Druck und Reibung eisengrauen Metallglanz annehmend. Es ist löslich in Salpetersäure und Königswasser, unlöslich in Kali und Schwefelkalium. An der Luft erhitzt, verbrennt das Sulfuret zu Oxyd. In Chlorgas erhitzt, giebt es Chlorschwefel und Chromchlorid, nach Rose wird es dabei kaum zersetzt. Mit Salpeter geschmolzen, giebt es schwefelsaures und chromsaures Kali. Mit den sauren Sulfiden verbindet es sich zu Sulfosalzen.

Wird neutrales schwefelsaures Chromoxyd in trockenem Wasserstoffgas erhitzt, so erhält man, nach Kopp[1]), unter Entweichen von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Wasser ein schwärzlich braunes äusserst pyrophorisches Pulver, das an der Luft zu Chromoxyd und schwefliger Säure verbrennt und der Formel Cr_4S_3 entspricht.

Traube erhielt bei derselben Operation ein ebenfalls sehr pyrophorisches Gemenge von Fünffach-Schwefelchrom und Chromoxyd.

(S.) Hl.

Chromüle, syn. Chlorophyll.

Chromurgie, d. i. Farbenchemie, der Theil der technischen Chemie, welcher sich mit Darstellung von Farben beschäftigt.

Chromzinnober, syn. Chromroth.

---

[1]) Compt. rend. T. XIX, p. 1156.

Verzeichniss

der Druckfehler in der zweiten Abtheilung des zweiten Bandes.

Seite 111	Note [1])			lies	Pogg. Annal. Bd. XL, S. 583 statt Pogg. Annal. Bd. XI, S. 583.
„ 279	Zeile	10	von oben	„	+ 8 aq. statt + aq.
„ 412	„	34	„ „	„	sublimirt statt destillirt.
„ 435	„	13	„ „	„	$RO.C_6H_3O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_4\\R\end{matrix}\right\}O_2$ statt $RO.C_6H_8O_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_4\\R\end{matrix}\right\}O_2$.
„ 544	„	4	„ „	„	Cucurbitaceen statt Curcurbuticeen.
„ 545	„	16	von unten	„	„ist schon vor Walz“ statt ist von Walz.
„ 895	„	8	„ „		ist einzuschalten: Deville (Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 344) fand darin 0,05 Proc. Titansäure, 0,5 Proc. tellurige Säure und Spuren Vanadin.

Alphabetisches Register.

B.

Seite

Bittersüss 1
Bitterwasser s. Bittersalzwasser.
Bitumen s. Asphalt u. Erdharz.
Biuret . . . . —
Bixeïn s. unter Bixin.
Bixin 3
Blachmal, Plachmal . . . . —
Blacks' graues Quecksilberoxydul . . —
Blätterblende s. Zinkblende.
Blätterdurchgang 4
Blättererde, blätterige Weinsteinerde, s. Essigsaures Kali.
Blättererz s. Blättertellur.
Blätterkies 5
Blätterkohle s. Schwarzkohle.
Blätterschiefer s. Schiefer, bituminöser.
Blättertalg s. Talg.
Blättertellur, Blättererz . . . . . —
Blätterzeolith s. Stilbit.
Blakëit 6
Blanc d'Espagne, Schminkweiss, Perlweiss . . . . —
Blanc fix, Permanentweiss . . . . . —
Blanchinin 8
Blanquette . . . . —
Blaps obtusa . . . . —
Blase, Vesica, Destillirblase, s. unter Destillation.
Blasenkupfer . . . . —
Blaseöfen . . . . —
Blasenoxyd . . . . —
Blasenstahl . . . . —
Blasensteine oder Harnsteine s. Concretionen, thierische.
Blasensteinsäure, syn. Harnsäure.
Blasentang 9
Blasrohr s. Löthrohr.
Blattblau, Blau der Blätter . . . . . —
Blatterstein s. Variolit.
Blattgelb, Xanthophyll 10
Blattgold 12
Blattgold, unechtes 13
Blattgrün, Chlorophyll . . . . —
1. Blattgrün aus frischen Blättern 14
2. Blattgrün aus getrockneten Blättern 15
3. Dunkelgrünes Blattgrün . . 16
Blattkohle s. Braunkohle.
Blattroth, Erythrophyll 18
Blattsilber 20
Blattsilber, unechtes . . . . —
Blattwachs . . . . —
Bläue . . . . —
Blau, abgezogenes . . . . —
Blau, Berliner, s. Berliner Blau.
Blau, sächsisches, s. Sächsisches Blau
Blaubleierz . . . . —
Blaueisenerde, Blaueisenerz, Blaueisenspath, s. Vivianit.
Blaueisenerz, syn. Blaueisenerde.
Blaueisenstein s. Krokydolith 1. Aufl. Bd. IV, S. 628.
Blauerz 21
Blauholz s. Campeschenholz.
Blauholzblau s. unter Campeschenholz.
Blauholzroth . . . . —
Blauküpe s. Indigküpe.
Blaumagneterz . . . . —
Blauöl oder Kyanol, syn. Anilin.
Blauofen s. unter Schachtofen.
Blaupulver . . . . —
Blausäure s. Cyanwasserstoffsäure.
Blausäure, oxydirte . . . . —
Blausäure, trockene . . . . —
Blausalz 22
Blauspath s. Lazulith.
Blaustein, Blauwerk . . . . —
Blaustoff, syn. Cyan.
Blau, Thénard's . . . . —
Blei . . . . —
Blei. Bestimmung und Erkennung . 28
Blei, gebranntes 33
Blei, natürliches, metallisches . . . —
Blei, metallisches; Gewinnung . . . —
Bleiantimonerze 37
Bleiasche . . . . —
Bleibaryt . . . . —
Bleibaum . . . . —

Seite
Bleiblüthe s. Mimetesit.
Bleiblumen 37
Bleibromid . . . . —
Bleichen . . . . —
Bleichen von Leinfaser 39
Bleichen von Baumwolle 43
Bleichen von Thierwolle 45
Bleichen von Seide 48
Bleichen von Rosshaaren . . . —
Bleichen von Stroh . . . . —
Bleichererde 49
Bleichflüssigkeit . . . . —
Bleichkalk s. unterchlorigsaurer Kalk bei unterchlorigsaure Salze unter Chlorsäuren.
Bleichlorid . . . . —
Bleichlorid, basisches 50
Einfach-basisches Chlorblei . —
Zweifach-basisches Chlorblei . 51
Dreifach-basisches Chlorblei . —
Siebenfach-basisches Chlorblei —
Bleichlorid-Schwefelblei s. unter Bleisulfuret.
Bleichpulver, syn. Chlorkalk, s. unterchlorigsaure Salze unter Chlorsäuren.
Bleichsäure 52
Bleichsalze . . . . —
Bleichwasser . . . . —
Bleicyanid . . . . —
Bleierde . . . . —
Bleierze . . . . —
Bleiessig, Bleiextract 54
Bleiextract s. Bleiessig.
Bleifahlerz 55
Bleifluorid . . . . —
Bleigelb, s. Wulfenit.
Bleiglätte, Silberglätte s. Bleioxyd.
Bleiglätte, natürliche 56
Bleiglättepflaster . . . . —
Bleiglanz . . . . —
Bleiglas 57
Bleiglasur . . . . —
Bleiglimmer . . . . —
Bleigummi . . . . —
Bleihornerz 58
Bleihyperoxyd, braunes Bleisuperoxyd, s. unter Bleioxyde.
Bleihyperoxyd, natürliches . . . . . —
Bleihyperoxydul s. Bleisesquioxydul unter Bleioxyde.
Bleijodid 59
Bleijodid-Ammoniak . . . . —
Bleijodid, einfach-basisches . . —
Bleijodid, zweifach-basisches . 60
Bleijodid, dreifach-basisches . —
Bleijodid, fünffach-basisches . —
Bleijodid-Chlorblei . . . . . —
Bleijodid-Ammoniumchlorid . —
Bleijodid-Kaliumchlorid . . . —
Bleilasur 61
Bleimulm s. Bleiglanz.
Bleiniere . . . . —
Bleiocher, natürliche Mennige . . . . —
Bleioxyde 62
Bleisuboxyd . . . . —
Bleioxyd 63
Bleiglätte, Gold- und Silberglätte, Massicot . . . . . —
Bleioxydhydrat 66
Bleioxydsalze 67
Bleisesquioxyd . . . . —
Bleisuperoxydul . . . . —
Bleioxyd-Sesquioxyd 68
Rothes Bleisuperoxyd, Bleioxyd-Superoxyd, Mennige, Minium, Pariserroth . . . . —
Bleisuperoxyd 73
Braunes Bleihyperoxyd . . . —
Bleisuperoxyd-Kali 74
Bleisuperoxyd-Kalk . . . . . —
Bleioxydhydrat und Bleioxydsalze s. bei Bleioxyd.
Bleioxyd-Sesquioxyd s. unter Bleioxyde.
Bleipflaster 75
Bleiradicale, organische . . . . . . —
Bleiäthyl . . . . —
Bleiäthylbromür . . . . —
Bleiäthylchlorür . . . . —
Bleiäthyljodür 76
Bleiäthyloxyd . . . . —
Kohlensaures Bleiäthyloxyd . —
Schwefelsaures Bleiäthyloxyd . —
Salpetersaures Bleiäthyloxyd . —
Bleirauch 77
Bleirhodanür, Schwefelcyanblei:
a) Neutrales . . . . —
b) Basisches . . . . —
Bleisäure s. Bleihyperoxyd.
Bleischimmer . . . . —
Bleischweif s. Bleiglanz.
Bleiseife . . . . —
Bleiseleniet, Bleiseleniuret 78
Bleiselenocyanid . . . . —
Bleisesquioxyd s. unter Bleioxyde.
Bleispath s. Cerussit.
Bleispeise . . . . —
Bleistein . . . . —
Bleisuboxyd s. Bleioxyde S. 62.
Bleisubsulfurete s. Bleisulfurete S. 80.
Bleisulfurete 79
Bleisulfuret, Bleisulfid, Schwefelblei . . . . —
Bleichlorosulfuret, Schwefelchlorblei 80
Bleisubsulfurete 81
Bleisupersulfuret . . . . . . —
Bleisuperchlorid . . . . —
Bleisuperoxyd s. unter Bleioxyde S. 73.
Bleisuperoxyd, natürliches, s. Schwefelbleierz.
Bleisupoerxydhydrat S. 74.
Bleisuperoxydul s. unter Bleisesquioxyd S. 67.
Bleisupersulfuret s. unter Bleisulfurete.
Bleivitriol, Anglesit, Bleisulphat, Vitriolbleierz, Bleiglas, Bleivitriolspath,

Seite

prismatischer Bleibaryt, *Plomb sulfaté*, *Sulphate of Lead*. Schwefelsaures Bleioxyd 82
Bleiweiss . . . . —
Fabrication des Bleiweisses 83
1. Nach holländischer Methode . —
2. Nach der französischen Methode 86
Bleiweisspflaster 87
Bleizinnober . . . . —
Bleizucker . . . . —
Bleilegirungen 92
Blende s. Zinkblende.
Blenden 100
Blick, Blicken, Blicksilder s. Bd. I, S. 56 u. S. 67.
Blitzröhren, Blitzsinter, Fulgurit, Fulguritquarz . . . . —
Blitzsinter s. Blitzröhren.
Blödit 101
Blumen, Blüthen, *Flores* . . . . . . —
Blumenblau, Cyanin, Anthokyan, s. Blattblau.
Blumenfarbstoffe . . . . —
Blumengelb 102
Blumenkohl 104
Blumenöle . . . . —
Blumenstaub s. Pollen.
Blumenweiss oder Antholeucin . . . —
Blut 105
Serum 106
Blutkuchen 107
Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut 111
Gasgehalt des Blutes . . . . . . —
Analyse des Blutes 115
Bestimmung des Wassergehalts —
Bestimmung des Fibringehalts —
Bestimmung der beim Erhitzen coagulirenden Theile . . . —
Bestimmung der Extractivstoffe —
Bestimmung des Fettgehalts . —
Bestimmung des Gehalts an Mineralbestandtheilen . . . 116
Bestimmung des Serums und seiner Bestandtheile, und des Blutkuchens und seiner Bestandtheile . . . . —
Blutasche 117
Blutbilder 120
Allgemeine Eigenschaften der Blutbilder 124
A. In Thieren vorkommende Stoffe 126
I. Albumin und verwandte Stoffe —
1. Albumin der Eier, Eiweiss 130
Verbindung des Albumins (aus Eiern) mit Metalloxyden, oder Albuminate 131
Unterschiede des Albumins aus den Eiern verschiedener Vögel . . . . . . —
Eigenthümliche Verwandlung des Eiweisses . . . 132
2. Albumin des Blutes . . . —
3. Albumin des Eigelbs, Vitellin 133
4. Globulin, Krystallin 134
5. Hämatokrystallin 135
6. Paralbumin 138
7. Metalbumin . . . . —
II. Fibrin und verwandte Stoffe 139
III. Caseïn 143
B. In Pflanzen vorkommende Stoffe 147
Pflanzenalbumin . . . . —
Kleber 148
Pflanzenfibrin 149
Legumin 150
Verwandlungen der Blutbilder . 152
1. Verwandlungen durch Wärme 153
2. Verwandlungen durch Alkalien:
a. Durch verdünnte Kalilauge 154
b. Durch concentrirtes Aetzkali 159
3. Verwandlungen durch Säuren:
a. Durch Schwefelsäure . . 160
b. Verwandlungen durch Salzsäure 161
4. Verwandlungen durch Salpetersäure 162
5. Verwandlung durch Chlor 163
6. Verwandlung durch die Mischung von Salpetersäure und Salzsäure 165
7. Verwandlung durch übermangansaures Kali 169
8. Verwandlungen durch Einwirkung von Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure . . . . —
9. Verwandlungen durch Fäulniss 170
Blutblau oder Hämacyanin 172
Blutbraun oder Hämaphäin s. unter Blutfarbstoffe.
Blutfarbstoffe 173
Blutroth, Hämatosin, Hämatin —
Hämatoïdin 176
Hämin 177
Hämaphäin oder Blutbraun . —
Blutflecken, Erkennen derselben . . . —
I. Blutflecken auf Zeugen . . 179
II. Flecken auf Holz und Metall 181
III. Mit Blut getränkte Erde . 182
Blutkörperchen oder Blutkügelchen . 183
Blutkohle . . . . —
Blutkuchen . . . . —
Blutlauge s. Blutlaugensalz, gelbes.
Blutlauge, flüchtige . . . . —
Blutlaugenkohle . . . . —
Blutlaugensalz, gelbes 184
Blutlaugensalz, grünes s. S. 193.
Blutlaugensalz, rothes 206
Blutroth s. unter Blutfarbstoffe S. 173.
Blutsäure 212

Seite
Blutserum 212
Blutstein . . . . —
Blutwasser, syn. Blutserum.
Bocksäure, syn. mit Hircinsäure.
Bockshornsamen . . . . —
Bocksmilch s. Milch Bd. V, S. 278.
Bocksseife s. Bergseife.
Bockstalg, *Sevum hircinum*, s. unter Talg.
Boden, Ackererde, Ackerkrume, Bauerde 213
A. Physikalische Eigenschaften des Bodens und Methoden zur Bestimmung derselben . . . 218
a) Specifisches und scheinbares specifisches Gewicht der Bodenarten . . . . —
b) Die Form und Grösse, das Korn der einzelnen Bodengemengtheile 219
c) Consistenz des Bodens. Adhäsion 220
d) Verhalten der Bodenarten gegen Wärme 221
e) Aufsaugung von Wasser und Abtrocknen der Erde . . . 222
f) Hygroskopisches Verhalten 223
B. Chemisches Verhalten der Ackererde und ihrer einzelnen Bestandtheile 224
a. Die organischen Bestandtheile des Bodens. Zusammensetzung der im Boden eingeschlossenen Luft . . . —
b. Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen Absorptionserscheinungen 228
Theorie der Absorptionserscheinungen 232
c. In Wasser lösliche Bestandtheile des Bodens 236
d. Stickstoffgehalt des Bodens 239
e. Von den Mitteln, die zur Verbesserung des Bodens dienen 244
C. Bodenanalyse 246
a. Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile . . 247
b. Bestimmung der in verdünnter Salzsäure löslichen Substanzen 249
c. Bestimmung der organischen Substanzen 250
d. Bestimmung des Stickstoffgehaltes 251
Bodenarten s. Boden.
Bodenit 253
Bodentalg . . . . —
Börnstein syn. für Bernstein (s. Bd. II, 1. S. 972).
Bogbutter und Bogbuttersäure . . . —
Bogheadkohle, Torbanehillkohle . . 254
Boheasäure 256
Bohnen 257
Bohnerz, Bohnenerz 260

Seite
Bol, Bohl, Bolus 260
Boletsäure . . . . —
Boletus 261
Bologneser Flaschen . . . . —
Bologneser Leuchtstein, Bologneser Phosphor, s. Bononischer Leuchtstein.
Bologneser Phosphor s. Bononischer Leuchtstein.
Bologneserspath, Bolognesersteín . . 262
Bolognesersteín s. Bologneserspath . —
Boloretin . . . . —
Boltonit 263
Bononischer Leuchtstein, Bologneser Leuchtstein, Bologneser Phosphor . —
Bombit . . . . —
Bonsdorffit . . . . —
Bor, Boron, Boracium 264
1. Amorphes Bor . . . . —
2. Graphitförmiges Bor 267
3. Diamantförmiges Bor . . . . —
Boracit 269
Borax, Borax, calcinirter, Borax, gebrannter, Boraxglas, Borax, krystallisirter, Borax, octaëdrischer, Borax, prismatischer: s. bei zweifach-borsaures Natron unter Borsaure Salze.
Boraxsäure, syn. Borsäure.
Boraxsalz, syn. Borax.
Borax usta s. bei zweifach-borsaures Natron unter Borsaure Salze.
Boraxweinstein, Borsäureweinstein . 270
Boraxweinstein, auflöslicher Weinsteinrahm . . . . —
Borsäureweinstein, französischer Boraxweinstein 272
Borazit s. Boracit.
Borbromid, Borbrom, Brombor oder Bromboron 274
Borchlorid, Borsuperchlorid, Chlorbor oder Chlorboron 275
Borchlorid-Ammoniak 276
Borcyanchlorid . . . . —
Borchlorid-Cyanwasserstoff . . —
Borfluorid, Borsuperfluorid, Fluorbor oder Fluorboron . . . . —
Fluorborsäure:
Dreifach-flusssaure Borsäure . 278
Borsaures Natron-Natriumfluorid oder Fluorborsaures Natron 279
Borfluorwasserstoff, Borfluorwasserstoffsäure, Borflusssäure, vierfach-flusssaure Borsäure . . . . —
Metallborfluoride, Fluorbormetalle oder Fluorboronsalze . 280
Aluminiumborfluorid . . . . —
Ammoniumborfluorid . . . . —
Bariumborfluorid 281
Bleiborfluorid . . . . —
Calciumborfluorid . . . . . —
Kaliumborfluorid . . . . . . —

Seite
Kupferborfluorid 282
Lithiumborfluorid . . . . . . —
Magnesiumborfluorid . . . . —
Natriumborfluorid . . . . . —
Yttriumborfluorid . . . . . . —
Zinkborfluorid . . . . —
Borjodür, Jodbor oder Jodboron . . —
Bormetalle, Boronmetalle . . . . . —
Boreisen . . . . —
Bor-Kalium 283
Bor-Kalium-Eisen . . . . . . —
Bor-Platin . . . . —
Borneen, flüssiger Borneocamphor, Camphoröl . . . . —
Borneocamphor, Borneol von Gerhardt, Barascamphor 285
LinksdrehenderBorneocamphor 286
Borneol s. Borneocamphor.
Bornit s. Buntkupferkies u. Tetradymit.
Borocalcit, Hydroborocalcite, Hayesénite, Hayesit, *Borate of Lime* . 287
Boron, Boronverbindungen, syn. Bor und Borverbindungen.
Boronatrocalcit, Hydroboracit, Hayesine, Hydroborocalcit . . . . —
Borsäure, Boraxsäure, Boronsäure, Sedativsalz . . . . —
Borsäure, Erkennung und Bestimmung 296
Borsäureweinstein s. Boraxweinstein.
Borsäure Salze, boraxsaure Salze, *Borates* 303
Borsaures Aethyloxyd 307
Zweifach-borsaures Aethyloxyd, wasserfreies . . . . —
Neutrales borsaures Aethyloxyd 308
Drittel-borsaures Aethyloxyd . 309
Borsaures Ammoniumoxyd . . —
1) Vierdrittel-borsaures Ammoniumoxyd . . . 310
2) Zweifach-saures Salz . —
3) Vierfach-saures Salz . —
4) Fünffach-saures Salz . —
Borsaures Amyloxyd 311
Zweifach-borsaures Amyloxyd, wasserfreies . . . . —
Drittel-borsaures Amyloxyd, wasserfreies . . . . —
Borsaurer Baryt . . . . —
1) Neutrales borsaures Salz —
2) Anderthalb-saures Salz 312
3) Zweifach-saures Salz . . —
4) Dreifach-saures Salz . . —
Borsaures Bleioxyd . . . . . . —
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Anderthalb-saures Salz —
3) Zweifach-saures Salz . 313
4) Basische Salze . . . . —
Borsaures Eisenoxyd 314
Drittel-borsaures Eisenoxyd mit borsaurem Natron . . —
Drittel-borsaures Eisenoxyd mit zweifach-borsaurem Natron . . . . —
Borsaures Kadmiumoxyd . . —

Seite
Borsaures Kali 314
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . —
3) Dreifach-saures Salz . 315
4) Fünffach-saures Salz . —
Borsaurer Kalk:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Anderthalb-saures Salz —
3) Zweifach-saures Salz . 316
4) Vierfach-saures Salz . —
Borsaurer Kalk mit kieselsaurem Kalk . . . . —
Borsaures Kobaltoxydul . . . —
Borsaures Kupferoxyd . . . . —
Basische Salze . . . . —
Borsaure Magnesia 317
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Dreifach-saures Salz . . 318
3) Vierfach-saures Salz . —
4) Sechsfach-saures Salz . —
5) Basisches Salz . . . . —
Basisch-borsaures Magnesia-Chromoxyd . . . . —
Basisch-borsaures Magnesia-Eisenoxyd 319
Borsaures Methyloxyd:
1) Zweifach-saures Salz, wasserfreies . . . . . . —
2) Drittel-saures Salz, wasserfreies . . . . —
Borsaures Natron . . . . —
1) Basisches Salz . . . . —
2) Neutrales borsaures Natron, wasserfreies . . . —
3) Zweifach-borsaures Natron, wasserfreier Borax, Boraxglas 320
a) Gewöhnliches zweifach-borsaures Natron, gewöhnlicher oder prismatischer Borax . . . . —
b) Zweifach-borsaures Natron mit 6 Aeq. Wasser 325
c) Zweifach-borsaures Natron mit 5 Aeq. Wasser. Octaëdrischer Borax . . . —
d) Amorphes zweifach-borsaures Natron . —
4) Vierfach-borsaures Natron 326
5) Fünffach-borsaures Natron . . . . —
6) Sechsfach-borsaures Natron . . . . —
Borsaurer Natron-Kalk, saurer —
Borsaure Natron-Magnesia, Zweifach-borsaures Natron mit Anderthalbfach-borsaurer Magnesia 327
Borsaures Nickeloxydul . . . —
Borsaures Silberoxyd . . . . . —

Seite
1) Neutrales Salz 327
2) Saures Salz . . . . . —
Borsaurer Strontian 328
1) Anderthalb - borsaures Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . —
3) Vierfach-saures Salz . . —
Borsaure Thonerde . . . . . —
Borsaures Zinkoxyd . . . . . —
Borstickstoff, Stickstoffbor, Aethogen 329
Borsulfid, Borsupersulfid, Schwefelbor oder Schwefelboron 331
Borwasserstoff 332
Bosnine s. Tellurwismuth.
Botryogen, hemiprismatisches Botryogensalz, rother Eisenvitriol . . . . —
Botryogensalz s. Botryogen.
Botryolith, Faserdatolith 333
Bouillontafeln, Suppentafeln . . . . —
Boulangerit . . . . —
Bournonit, Schwarzspiessglanzerz, Spiessglanzbleierz, Rädelerz, diprismatischer Dystomglanz, Endellione 334
Bouteillenglas, Flaschenglas, s. Bd III, S. 540.
Bouteillenstein, Pseudochrysolith . . —
Boyle's rauchende Flüssigkeit 335
Bowenit . . . . —
Bragit . . . . —
Branchit . . . . —
Branderz . . . . —
Brandesit s. Brandisit.
Brandharze und Brandöl, s. Brenzharze und Brenzöl.
Brandisit, Disterrit . . . . —
Brandöl s. Brenzöl.
Brandsäure 336
Brandschiefer . . . . —
Brandsilber, syn. Feinsilber.
Branntwein . . . . —
Branntweinbrennerei s. Branntwein und Spiritusfabrikation.
Branntweinschlempe 338
Brasileïn . . . . —
Brasilienholz, Brasilietholz . . . . . —
Brasilin . . . . —
Brassica 339
Brassinsäure 342
Brassinsaurer Baryt 343
Brassinsaures Bleioxyd . . . —
Brassinsaures Natron . . . . —
Brassinsaures Silberoxyd . . 344
Braunbleierz s. bei Grünbleierz.
Brauneisenerz, Brauneisenstein, Limonit, Stilpnosiderit, Eisenerz u. s. w. —
Brauneisenocher . . . . —
Brauneisenrahm s. Wad.
Brauneisenstein s. Brauneisenerz.
Braunerz . . . . —
Braunharz oder Phäoretin . . . . . —
Braunit, Manganoxyd, Hartbraunstein, brachytypes Manganerz, Marcelin . . . . —
Braunkalk s. Bitterkalk.

Seite
Braunkohle, harzige Steinkohle, Lignit, bituminöses Holz, Pechkohle, Gagat, schwarzer Bernstein, Moorkohle, Erdkohle, Nadel-, Bast,- Schuppen-, Blattkohle, Surturbrand 345
Braunkohle 346
Braunkohlencamphor, Bergtalg . . . 357
Braunkohlenöl . . . . —
Braunkohlenschlacke . . . . —
Braunmanganerz, syn. Rhodonit (s. Mangankiesel Bd. V, S. 99).
Braun-Menakerz . . . . —
Braunroth . . . . —
Braunsalz, Graulit, Tekticit . . . . —
Braunschweiger Grün s. Grün.
Braunspath s. Bitterkalk.
Braunstein 358
Pyrolusit, Braunstein, Weichbraunstein, Weichmanganerz, Graubraunstein, grauer Braunstein, Manganhyperoxyd, prismatisches Manganerz . . . —
Braunstein, käufliches Mangansuperoxyd, Glasmacherseife . . . . . . —
Braunsteinblende, Braunsteinkies . . 372
Braunsteinerz, granatförmiges, s. Spessartin.
Braunstein, grauer, Manganit, Graubraunstein, gewässertes Manganhyperoxyd, prismatoidisches Manganerz. Graumanganerz, Braunsteinmulm . . . . —
Braunsteinkalk s. Calcit.
Braunsteinkies, syn. Manganblende (s. Manganglanz).
Braunsteinkiesel s. Spessartin.
Braunsteinmulm s. Braunstein, grauer.
Braunstein, piemontesischer, Piemontit, Manganepidot . . . . —
Braunsteinrahm, Braunsteinschaum, s. Wad.
Braunstein, rother, s. Manganspath.
Braunsteinschaum s. Wad.
Braunstein, schwarzer, Schwarzbraunstein, Hausmannit, blättriger Schwarzbraunstein, Schwarzmanganerz, pyramidales Manganerz . . 373
Brausepulver . . . . —
Brayera anthelmintica 374
Brean . . . . —
Breaöl . . . . —
Brechbecher . . . . —
Brechnüsse . . . . —
Brechöl oder Pinhoenöl . . . . . . —
Brechweinstein, weinsaures Antimonoxyd-Kali, Spiessglanzweinstein . . 375
Anhang:
Brechweinstein, saurer 382
Brechweinstein mit Weinstein 383
Breïdin, Breïn . . . . —
Breislakit . . . . —
Breithauptit, Antimonnickel . . . . —
Bremerblau s. Bergblau, auch 1ste Aufl. Bd. IV, S. 495.

Seite
Bremer Grün s. Grün, Bremer, 1ste Aufl. Bd. III, S. 701; auch Bd. IV, S. 495.
Brennbar 384
Brennbare Luft . . . . —
Brennbarkeit . . . . —
Brennerei . . . . —
Brennmaterialien, Brennstoffe, Heizmaterialien, Heizmittel . . . . . —
Zusammensetzung der Brennstoffe 385
Kohlen; verkohlte Brennstoffe 387
Verbrennung, Wärmeentwickelung, Gasgeneratoren . . . 388
Wärmeerzeugung der verschiedenen Brennstoffe 390
Temperatur 396
Brennstahl oder Cementstahl s. Stahl unter Eisen 404
Brennstoff oder Phlogiston . . . . . —
Brennstoffe, künstliche . . . . —
Brenzaconitsäure, syn. mit Itaconsäure (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 198).
Brennzäpfelsäure, syn. mit Maleïnsäure.
Brenzalizarinsäure 406
Brenzcamphor . . . . —
Brenzcatechin s. Brenzcatechusäure.
Brenzcatechusäure, Pyrocatechusäure, Brenz- oder Pyrocatechin, Brenzmoringerbsäure, Phensäure, Oxyphensäure . . . . —
Brenzchinasäure s. Chinasäure.
Brenzcitronsäure, syn. mit Itaconsäure (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. IV, S. 198).
Brenzessiggeist, Brenzlicher Essiggeist, Brenzlicher Essigäther, syn. mit Aceton (s. Bd. I, S. 77).
Brenzgallussäure; Pyrogallussäure . . 411
Brenzgallussaure Salze 416
Brenzgallussaures Antimonoxyd —
Brenzgallussaures Bleioxyd . . —
Saures brenzgallussaures Bleioxyd 417
Brenzgallussaure Thonerde . . —
Brenzguajaksäure s. Guajacylwasserstoff.
Brenzharnsäure, syn. mit Cyanursäure.
Brenzharze . . . . —
Brenzhonigsteinsäure, Brenzmellithsäure, s. Pyromellithsäure.
Brenzkomensäure, s. unter Komensäure.
Brenzlithofellinsäure, syn. mit Pyrolithofellinsäure (s. bei Lithofellinsäure).
Brenzmeconsäure, identisch mit Brenzkomensäure, s. d.
Brenzmilchsäure, syn. mit Lactid (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 758).
Brenzmoringerbsäure . . . . —
Brenzöle, brenzliche oder empyreumatische Oele, Brandöle . . . . —
Seite
Brenzölsäure; Fettsäure, Pyroleïnsäure Sebacylsäure, Sebacinsäure 419
Brenzölsaure Salze 423
Brenzölsaures Aethyloxyd . . —
Brenzölsaures Ammoniumoxyd 424
Brenzölsaures Bleioxyd . . . —
Brenzölsaures Eisenoxyd . . . 425
Brenzölsaures Kali . . . . . —
Brenzölsaurer Kalk . . . . . —
Brenzölsaures Kupferoxyd . . —
Brenzölsaures Methyloxyd . . —
Brenzölsaures Natron 426
Brenzölsaures Quecksilberoxydul . . . . —
Brenzölsaures Silberoxyd . . . —
Brenzolivilsäure, Pyrolivilsäure . . . —
Brenzolivilsaures Bleioxyd . . —
Brenzricinsäure, syn. Pyroricinsäure (s. Ricinusöl).
Brenzsäuren, Brenzliche Säuren, Pyrogensäuren 427
Brenzschleimsäure, Brenzliche Schleimsäure, Pyroschleimsäure . . 428
Brenzschleimsaure Salze 429
Brenzschleimsaures Aethyloxyd 430
Brenzschleimsaures Ammoniumoxyd 431
Brenzschleimsaurer Baryt . . —
Brenzschleimsaures Bleioxyd . —
Brenzschleimsaures Kali . . . —
Brenzschleimsaurer Kalk . . —
Brenzschleimsaures Kupferoxyd —
Brenzschleimsaures Natron . . —
Brenzschleimsaures Silberoxyd —
Brenzschleimsaurer Strontian . . 432
Brenzschleimsaures Zinkoxyd . —
Brenzterebinsäure s. Terebinsäure.
Brenztheer, Brandtheer . . . . . . —
Brenztraubensäure, Pyrotraubensäure —
Brenztraubensaure Salze 435
Brenztraubensaures Ammoniumoxyd 436
Brenztraubensaurer Baryt . . —
Brenztraubensaure Beryllerde . —
Brenztraubensaures Bleioxyd . —
Brenztraubensaures Eisenoxyd —
Brenztraubensaures Eisenoxydul . . . . —
Brenztraubensaures Kali . . . 437
Brenztraubensaurer Kalk . . . —
Brenztraubensaures Kobaltoxydul . . . . —
Brenztraubensaures Kupferoxyd . . . . —
Brenztraubensaures Lithion . —
Brenztraubensaure Magnesia . 438
Brenztraubensaures Manganoxydul . . . . —
Brenztraubensaures Natron . . —
Brenztraubensaures Nickeloxydul . . . . —
Brenztraubensaures Quecksilberoxyd . . . . —

Seite

Brenztraubensaures Quecksilberoxydul 438
Brenztraubensaures Silberoxyd 439
Brenztraubensaurer Strontian —
Brenztraubensaure Thonerde . —
Brenztraubensaure Thorerde, Uranoxyd und Zirkonerde . —
Brenztraubensaures Wismuthoxyd . . . . —
Brenztraubensaures Zinkoxyd —
Brenzvogelbeersäure, syn. m. Maleïnsäure.
Brenzweinsäure. — Krystallinische Brenzweinsäure, Pyrotartersäure . 440
Brenzweinsäureanhydrid, wasserfreie Brenzweinsäure . . 442
Brenzweinsaure Salze . . . . —
Brenzweinsaures Aethyloxyd . 443
Brenzweinsaures Ammoniumoxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . —
Brenzweinsaures Antimonoxyd 444
Brenzweinsaurer Baryt:
1) Neutrales Salz 445
2) Zweifach-saures Salz . —
3) Fünfdrittel-saures Salz —
Brenzweinsaure Beryllerde, saures Salz . . . . —
Brenzweinsaures Bleioxyd:
1) Neutrales wasserfreies Salz . . . . —
2) Neutrales wasserhaltendes Salz . . . . —
3) Zweifach-basisches Salz —
Brenzweinsaures Chromoxyd 446
Brenzweinsaures Eisenoxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Sechsfach-saures Salz . —
3) Anderthalb - basisches Salz . . . . —
4) Zweifach-basiches Salz —
5) Neunfach - basisches Salz 447
6) Ueberbasisches Salz . —
Brenzweinsaures Eisenoxydul . —
Brenzweinsaures Kadmiumoxyd —
Brenzweinsaures Kali:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . 448
Brenzweinsaurer Kalk:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Sechsfach-saures Salz . —
Brenzweinsaures Kobaltoxydul —
Brenzweinsaures Kobaltoxydul-Ammoniak 449
Brenzweinsaures Kupferoxyd . —
Brenzweinsaures Kupferoxyd-Ammoniak . . . . —
Brenzweinsaures Kupferoxydul —
Brenzweinsaure Magnesia, neutrale:
1) Amorphes Salz . . . —
2) Krystallinisches Salz . —

Seite

Brenzweinsaures Manganoxydul 450
Brenzweinsaures Methyloxyd . —
Brenzweinsaures Natron:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . —
Brenzweinsaures Nickeloxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Vierfach-saures Salz . —
Brenzweinsaures Platinoxyd . —
Brenzweinsaures Quecksilberoxyd . . . . —
Brenzweinsaures Quecksilberoxydul 451
Brenzweinsaures Silberoxyd . —
Brenzweinsaures Silberoxydul —
Brenzweinsaurer Strontian: —
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . —
Brenzweinsaure Thonerde, anderthalb-basisches Salz . . —
Brenzweinsaures Uranoxyd, zweifach-basisches . . . . —
Brenzweinsaures Wismuthoxyd, zweifach-basisches . . . . —
Brenzweinsaures Zinkoxyd:
1) Neutrales wasserfreies Salz 452
2) Neutrales wasserhaltendes Salz . . . . . . —
3) Zweifach-basisches Salz —
Brenzweinsaures Zinnoxydul, zweifach-basisches . . . . —
Breunerit . . . . —
Brevicit 453
Brewsterit, Diagonit, megalogoner Kuphonspath . . . . —
Brindonia indica 454
Britaniametall, Britanniametall . . . —
Brithynalliat 455
Brithyn-Allophan . . . . —
Brithynsalz, hemiprismatisches, syn. Brongniartin.
Brithynsalz, prismatisches, syn. Polyhalit (s. Bd. VI, S. 623).
Brochantit, prismatischer Dystom-Malachit, Krisuvigit, Königin . . —
Broddbo - Tantalit, Finbo - Tantalit, Kassitero-Tantal . . . . —
Brokolikohl 456
Brom . . . . —
Brom, Bestimmung und Erkennung desselben 461
Quantitative Bestimmung . . . 465
Bromätherid s. Vinylbromür 1. Aufl. Bd. IV, S. 558.
Bromätherin s. Vinylbromür-Bromwasserstoff 1. Aufl. Bd. IV, S. 559.
Bromätheroïd, syn. für Vinylbromür.
Bromäthylen, syn. für Vinylbromür-Bromwasserstoff.
Bromal s. Tribromacetoxylwasserstoff Bd. I, S. 96.
Bromaldehyden, syn. Vinylbromür.

Seite

Bromalkalien 473
Bromamid s. Bromstickstoff.
Bromaniloïd s. Tribomanilin Bd. I, S. 1023.
Bromarsin, syn. Kakodylbromür (s. Bd. II, 1, S. 263).
Bromazoxydifune . . . . —
Brombeeren, Braunbeeren . . . . . —
Bromchlorkohlenstoff s. unter Chlorkohlenstoff.
Bromchlorür, Bromchlorid, Chlorbrom . . . . —
Bromcyan s. Cyanbromür.
Bromfluorid, Bromfluorür, Bromfluor 474
Bromhydrat s. unter Brom S. 460.
Bromhydrin . . . . —
Monobromhydrin 475
Dibromhydrin . . . . —
Tribromhydrin 476
Isotribromhydrin 477
Chlorhydrobibromhydrin . . . —
Epibromhydrin . . . . —
Hemibromhydrin . . . . —
Bromide, Bromüre . . . . —
Bromindopten 480
Bromjod, Jodbromid . . . . —
Jodbromür . . . . —
Jodbromid . . . . —
Fünffach-Brom-Jod . . . . —
Bromjodhydrat . . . . . . —
Bromjodhydrat s. unter Bromjod.
Bromisatin 481
Bromit, Bromsilber . . . . —
Bromitonsäure s. Citronsäure, Verwandlungen.
Bromkalk . . . . —
Bromkiesel s. Siliciumbromid.
Bromkohlenstoff, flüssiger . . . . —
Bromkohlenstoff . . . . —
1) Viertel-Bromkohlenstoff . —
2) Starrer Einfach-Bromkohlenstoff . . . . —
3) Flüssiger Bromkohlenstoff 482
Bromkohlenwasserstoff, syn. mit Vinylbromür - Bromwasserstoff (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 559).
Bromkohlenwasserstoff . . . . . . —
Bromlit, syn. Alstonit (Bd. I, S. 607).
Brommetalle s. Bromide.
Bromöl s. unter Bromkohlenwasserstoff.
Bromoform s. Formylbromid 1. Aufl. Bd. III, S. 186.
Bromotriconsäure, Bromoxaform } s. Citronensäure, Verwandlungen durch Brom.
Bromorceïd, Bromorceïn, Bromorcin, s. unter Orcin 1. Aufl. Bd. V, S. 733.
Bromosamid s. unter Salicylamide 1. Aufl. Bd. VII, S. 68.
Bromphosphor s. Phosphorbromide 1. Aufl. Bd. VI, S. 265.

Seite

Bromsäuren 483
Unterbromige Säure . . . . . —
Bromsäure 484
Bromsaure Salze 485
Bromsaures Ammoniumoxyd 486
Bromsaurer Baryt . . . . . —
Bromsaures Bleioxyd 487
Bromsaures Ceroxydul . . . —
Bromsaures Chromoxyd . . —
Bromsaures Eisenoxyd . . . —
Bromsaures Eisenoxydul . . —
Bromsaures Kadmiumoxyd . —
Bromsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak . . . . —
Bromsaures Kali . . . . . . —
Bromsaurer Kalk 489
Bromsaures Kobaltoxydul . . —
Bromsaures Kupferoxyd . . —
Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak . . . . —
Bromsaures Lanthanoxyd . . 490
Bromsaures Lithion . . . . —
Bromsaure Magnesia . . . . —
Bromsaures Manganoxydul . —
Bromsaures Natron . . . . —
Bromsaures Natron mit Bromnatrium 491
Bromsaures Nickeloxydul . . —
Bromsaures Nickeloxydul-Ammoniak . . . . —
Bromsaures Palladiumoxydul —
Bromsaures Platinoxyd . . . —
Bromsaures Quecksilberoxyd . —
Bromsaures Quecksilberoxydul —
Bromsaures Silberoxyd . . . 492
Bromsaures Silberoxyd-Ammoniak . . . . —
Bromsaurer Strontian . . . —
Bromsaure Thonerde . . . . —
Bromsaures Uranoxyd . . . —
Bromsaures Wismuthoxyd . —
Bromsaure Yttererde 493
Bromsaures Zinkoxyd . . . —
Bromsaures Zinkoxyd-Ammoniak . . . . —
Bromsaures Zinnoxyd . . . —
Bromsaures Zinnoxydul . . . —
Bromschwefel s. Schwefelbromide.
Bromschwefelsäure s. unter Schwefelsäure.
Bromsilber, natürliches, s. Bromit S. 480.
Bromstärke s. S. 460 u. 461 und unter Stärke.
Bromstickstoff, Stickstoffsuperbromid . . . . —
Bromus-Asche 494
Bromwasser s. unter Brom S. 460.
Bromwasserstoff, Bromwasserstoff- oder Hydrobromsäure, Wasserstoffbromid . . . . —
Wässerige Bromwasserstoffsäure 496
Bromzink, natürliches 497

Seite
Bronchin 497
Brongniardit 498
Brongniartin, Glauberit, hemiprismatisches Brithynsalz . . . . —
Brongniartit s. Brogniardit.
Bronze . . . . —
Bronzefarben, Metall- oder Staubbronzen 506
Bronze, schwarze 507
Bronziren . . . . —
Bronzit, blätteriger Anthophyllit, hemiprismatischer oder prismatischer Schillerspath, Diallage, Schillerspath 510
Brookit, Jurinit, Arkansit 511
Brossit . . . . —
Brot . . . . —
Broussonetia tinctoria Kunth . . . 526
Bruch . . . . —
Bruchfläche s. Bruch.
Brucin, Caniramin, Vomicin, *Brucine, Brucinum* 527
Verwandlungen des Brucin . . 531
1) Durch trockene Destillation . . . . —
2) Durch Sauerstoff . . . . —
3) Durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure . . . —
4) Durch Bleihyperoxyd . —
5) Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure . . . 532
6) Durch Salpetersäure . . —
7) Durch salpetrige Säure . 534
8) Durch concentrirte Schwefelsäure . . . . —
9) Durch Chlor . . . . . —
10) Durch Brom 535
11) Durch Jod . . . . . . —
12) Durch Jodäthyl 536
Brucinsalze . . . . —
Chlorsaures Brucin 537
Chlorwasserstoff-Brucin . . . —
Chlorwasserstoff - Brucin - Platinchlorid . . . . —
Chlorwasserstoff - Brucin-Quecksilberchlorid . . . . —
Essigsaures Brucin . . . . . —
Ferridcyanwasserstoff-Brucin . —
Ferrocyanwasserstoff-Brucin . 538
Saures Ferrocyanwasserstoff-Brucin . . . . —
Fluorwasserstoff-Brucin . . . —
Jodsaures Brucin . . . . . —
Jodwasserstoff-Brucin . . . . —
Oxalsaures Brucin . . . . . —
Phosphorsaures Brucin . . . —
1) Neutrales Salz 539
2) Saures Salz . . . . . —
Phosphorsaures Brucin-Natron . . . . —
Pikrotoxinsaures Brucin . . —
Salpetersaures Brucin . . . —
Unterschwefligsaures Brucin . —
Weinsaures Brucin . . . . . —
1. Salze der rechtsdrehenden Weinsäure:
a. Neutrales Salz . . . 540
b. Saures Salz . . . . —
2. Salze der linksdrehenden Weinsäure:
a. Neutrales Salz . . . —
b. Saures Salz . . . . —
Rhodanwasserstoff-Brucin . . —
Schwefelsaures Brucin:
1) Neutrales Salz . . . 541
2) Saures Salz . . . . . —
Ueberchlorsaures Brucin . . —
Ueberjodsaures Brucin . . . —
Brucit, Nemalith, Talkhydrat, rhomboëdrischer Kuphon - Glimmer, Lancasterit . . . . —
Brüniren 542
Brunnensäure 543
Brunnenwasser s. unter Wasser, natürliches.
Brunolsäure . . . . —
Brunon s. Titanit.
Bryoïdin 544
Bryonia alba und B. dioica . . . . —
Bryonitin s. Brionia alba.
Bryoretin 546
Bubulin . . . . —
Bucheckernöl, Buchöl . . . . . . —
Buchenholz s. Buche, rothe, u. unter Holz.
Buchenrinde s. Buche, rothe.
Buche, rothe 547
Buche, weisse, Weissbuche, Hainbuche 549
Buchöl s. Bucheckernöl und unter Buche, rothe; u. Fette Bd. III, S. 103.
Bucholzit, Fibrolith, Faserkiesel . . —
Buchsbaumholz s. unter Holz.
Buchweizen . . . . —
Bucklandit, Skotin 551
Bucurumangaharz 552
Buenin . . . . —
Bukkublätter . . . . —
Buntbleierz s. Grünbleierz und Pyromorphit.
Buntbleispath, syn. Grünbleierz (s. Bd. III, S. 707).
Buntkupfererz s. Buntkupferkies.
Buntkupferkies, Buntkupfererz, Poikilopyrit, Bornit, Phillipsite . . . —
Buratit 553
Buretten . . . . —
Burgunderharz . . . . —
Burgunderpech . . . . —
Bursera gummifera L. 554
Bustamit . . . . —
Butaldid s. Butylaldehyd.
Bute . . . . —
Buteagummi, bengalischer Kino . . —
Buten, syn. Butylen.
Butinsäure . . . . —
Buttelglas, syn. für Bouteillenglas (s. Bd. III).

Seite
Butter, gewöhnliche 555
Butterätherschwefelsäure, syn. für Butyloxydschwefelsäure.
Butteressigsäure 557
Butteressigsaure Salze 558
Butteressigsaures Baryt . . . 559
Butteressigsaures Bleioxyd . —
Basisch butteressigsaures Bleioxyd . . . . —
Butteressigsaures Kali . . . 560
Butteressigsaurer Kalk . . . —
Butteressigsaures Kupferoxyd —
Butteressigsaures Natron . . —
Butteressigsaures Quecksilberoxydul . . . . —
Butteressigsaures Silberoxyd . —
Butteressigsaures Zinkoxyd . —
Butterfett s. Butyrin.
Butterige Säure, Butyralsäure . . . —
Buttermilch, s. Butter.
Buttermilcherz Buttermilchsilber, thoniges Hornsilber, erdiger Silberhornspath.
Buttermilchsilber s. Buttermilcherz.
Butterölsäure 561
Buttersäure, Butyrilsäure . . . . . —
Verwandlungen der Buttersäure:
1) Durch Elektrolyse . . 568
2) Bei Zutritt der Luft . —
3) Chlor . . . . —
Bichlorbuttersäure . . —
4) Phosphoroxychlorid . 569
5) Phosphorperchlorid . . —
6) Phosphorchlorid . . . —
7) Brom . . . . —
8) Phosphorbromid . . . —
9) Phosphorperbromid . . 570
10) Phosphorpersulfid . . —
11) Jod . . . . —
12) Salpetersäure und Jodsäure . . . . —
13) Schwefelsäure 571
14) Arsenige Säure . . . —
Buttersäureanhydrid, wasserfreie Buttersäure, buttersaure Buttersäure . —
Buttersäurebromoform, Buttersäurebromür, s. unter Buttersäure, Verwandlungen durch Phosphorperbromid s. S. 570.
Buttersaure Salze 572
Buttersaures Aethyloxyd . . —
Buttersaures Amyloxyd . . . 573
Buttersaures Ammoniumoxyd —
Buttersaurer Baryt . . . . . —
Buttersaures Bleioxyd . . . 574
Buttersaures Eisenoxyd . . . —
Buttersaures Kali . . . . . —
Buttersaurer Kalk . . . . . —
Buttersaurer Kalk-Baryt . . 575
Buttersaures Kupferoxyd . . —
Buttersaures mit arsenigsaurem Kupferoxyd . . . . . —
Buttersaure Magnesia 576

Seite
Buttersaures Methyloxyd . . 576
Buttersaures Natron . . . . —
Buttersaures Quecksilberoxydul . . . . —
Buttersaures Silberoxyd . . . —
Buttersaurer Strontian . . . —
Buttersaures Zinkoxyd . . . —
Buttersäuretribromür s. Buttersäure, Verwandlungen durch Phosphorperbromür S. 570.
Butterschwefelsäure, Sulfobuttersäure 577
Butterschwefelsäure, Thiobuttersäure —
Butyl, Butylium . . . . —
Butyl-Aethyl 579
Butyl-Amyl . . . . —
Butyl-Caproyl . . . . —
Butyl-Oenanthol . . . . . . —
Butylactinsäure, Butylmilchsäure, Oxybuttersäure . . . . —
Butylactinsaurer Baryt . . . 580
Butylactinsaurer Kalk . . . —
Butylactinsaures Zinkoxyd . —
Butylactyl . . . . —
Butyläther, syn. Butyloxyd (s. d. Art. S. 591).
Butterätherschwefelsäure, syn. Butyloxydschwefelsäure (s. d. Art. S. 592).
Butyl-Aethyl, Butyl-Amyl u. s. w., s. unter Butyl S. 579.
Butylalkohol, Butyloxydhydrat, Tetrylalkohol, Tetrylhydrat . . . . —
Butylamin, Butylamid, Butyliak, Tetrylamin 583
Chlorwasserstoffsaures Butylamin 585
Chlorwasserstoff - Butylamin-Goldchlorid . . . . —
Chlorwasserstoff - Butylamin-Platinchlorid . . . . . . —
Butylarseniür, Tetrylarsenium . . . —
Butylbromür, Brombutyl, Tetryl- oder Valylbromür . . . . —
Butyl-Butyron s. unter Butyron.
Butylchlorür, Chlorbutyl, Tetrylchlorür, Valylchlorür . . . . —
Butylcyanür 586
Butylen, Ditetryl, Tetrylen, Butyren, Buten, Valylen; Quadricarbür von Faraday . . . . —
Butylenchlorür oder Chlorditetryl 588
Butylenbromür, Tetrylenbromür oder Butylbromür-Bromwasserstoff 589
Butylglycol . . . . —
Zweifach - essigsaures Butylglycol 590
Butyliak s. Butylamin.
Butyljodür, Jodbutyl, Tetryljodür, Valyljodür . . . . —
Butylmercaptan s. Butylsulfhydrat.
Butylmilchsäure s. Butylactinsäure.
Butyl - Oenanthol s. unter Butyl S. 579.

Seite
Butyloxyd, Butyläther 591
Butyl-Aethyloxyd, Butyläthyläther . 592
Butyloxyd-Kali s. Butylalkohol.
Butyloxydschwefelsäure, Sulfobutylsäure, Butylätherschwefelsäure, Tetrylschwefelsäure . . . . . . —
Butyloxydschwefelsaurer Baryt —
Butyloxydschwefelsaures Kali 593
Butyloxydschwefelsaurer Kalk —
Butyloxydverbindungen. Butyläther, zusammengesetzte . . . . —
Ameisensaures Butyloxyd, ameisensaurer Butyläther . —
Carbaminsaures Butyloxyd, Butylurethan . . . . —
Essigsaures Butyloxyd . . . 594
Kohlensaures Butyloxyd . . —
Salpetersaures Butyloxyd . . 595
Schwefelsaures Butyloxyd . . —
Butylsulfhydrat, Butylmercaptan, Tetrylsulfhydrat. Valylsulfhydrat . . —
Blei-Butylsulfid 596
Gold-Butylsulfid . . . . . . —
Kalium-Butylsulfid . . . . . —
Kupfer-Butylsulfid . . . . . —
Quecksilber-Butylsulfid . . . —
Butylsulfidsalze s. Butylsulfhydrat.
Butylurethan s. carbaminsaures Butyloxyd unter Butyloxydverbindungen S. 593.
Butylwasserstoff, Tetrylwasserstoff, Valylwasserstoff 597
Butyral . . . . —
Verwandlungen des Butyral . . 598
Abkömmlinge des Butyrals . . 599
Methyl-Butyral, Butyryl-Methylür . . . . —
Aethyl - Butyral, Butyryl - Aethylür . . . . —
Butyrylaldehyd, Butaldehyd, Butaldid, Butyral 600
Butyraldehyd-Ammoniak, Ammonium-Butyrylür 601
Butyralsäure, syn. mit butteriger Säure . . . . —
Butyramid, Butyrylamid . . . . . . —
Butyramin, syn. Butylamin (S. 583).
Butyren, syn. Butylen (S. 586).
Butyrencyanwasserstoff, Butyrencyanhydrat 602
Butyriak, syn. Butylamin (S. 583).
Butyridin 603
Butyrin, Butterfett . . . . —
Monobutyrin 604
Bibutyrin . . . . —
Tributyrin 605
Butyrit . . . . —
Butyrochlorhydrin . . . . —
Butyrolimnodsäure (*butyro - limnodic acid*), Buttersumpfsäure s. bei Bogbutter S. 253.
Butyron, Propyl-Butyrylür; Trityl-Butyrylür 606
Abkömmlinge des Butyrons . . 607
Butyl-Butyron, Butyl-Oenanthol 608
Methyl - Butyron, Methyl - Oenanthol . . . . —
Butyronitril . . . . —
Butyronitrinsäure, Butyronsalpetersäure, Butyronsalpetrige Säure 609
Butyrum antimonii . . . . —
Butyrureïd s. Butyrylharnstoff.
Butyryl, Buteryl, Trityl- oder Propyl-Formyl . . . . —
Butyryl-Aethylür s. unter Butyral S. 599.
Butyrylbromür . . . . —
Butyrylchlorür . . . . —
Butyrylharnstoff, Butyrureïd . . . . —
Butyryljodür 610
Butyryl-Methylür s. unter Butyral S. 599.
Butyryloxydhydrat 610
Butyrylwasserstoff . . . . —
Buxin . . . . —
Byssolith . . . . —
Byssus mytili 611
Bytownit . . . . —

C.

Cabbagiin 611
Cabocle . . . . —
Cacaobohnen . . . . —
Cacaobohnenasche 615
Cacaobutter, Cacaoöl, Cacaofett . . 616
Cacaoöl, syn. Cacaobutter.
Cacaoroth 617
Cacaostearin, Cacaotalg, s. unter Cacaobutter.
Cachalagua oder Cancha Lagua . . 618
Cacholong, Cacholonopal, Kascholong —
Cachou . . . . —
Cacothelin, Kakotelin . . . . —
Cactus . . . . —
Cadaverfett oder Leichenfett s. Fettwachs 1. Aufl. Bd. III, S. 117.
Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit 619
Cadiegummi . . . . —
Cadmia . . . . —
Cadmia fornacum . . . . —
Cadmia fossilis . . . . —
Cadmium und Cadmiumverbindungen s. Kadmium 1. Aufl. Bd. IV.
Cäment s. Cement.
Cämentation s. Cementation.
Cämentiren, Cämentirofen s. Cementiren, Cementirofen.
Cämentkupfer, Cementkupfer . . . —
Cämentstahl s. bei Stahl unter Eisen.
Cämentwasser, Cement- oder Grubenwasser 620
Caffee, Caffeebohnen . . . . —
Caffeeblätter 630

Seite

Caffeegerbsäure, Chlorogensäure, Caffeesäure 630
Verwandlungen der Caffeegerbsäure:
1) Durch Hitze 632
2) Concentrirte Schwefelsäure . . . . —
3) Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure . . —
4) Durch concentrirte Salpetersäure . . . . . . —
5) Mit saurem chromsauren Kali . . . . . .
6) Durch Alkalien . . . —
7) Durch Ammoniak . . 633
8) Auf Zusatz von Kalk oder Baryt 634
Caffeegerbsaure Salze, Chlorogensaure oder caffeesaure Salze . . —
Caffeegerbsaurer Baryt . . . —
Caffeegerbsaures Bleioxyd . . —
Caffeegerbsaures Kali 635
Caffeegerbsaures Kupferoxyd —
Caffeesäure, aromatische . . . . . —
Caffeesurrogate s. unter Caffeebohnen.
Caffeïn, Coffeïn, Caffeestoff, Caffeebitter, Theïn, Guaranin 636
Verwandlungen des Caffeïns:
1) Durch Alkalien . . . 640
2) Durch concentrirte Schwefelsäure 641
3) Durch Salpetersäure . —
4) Durch Chlor 642
Chlorcaffeïn . . . . —
Amalinsäure . . . . —
Cholestrophan 644
Nachtrag 645
Caffeïnsalze . . . . —
Chlorwasserstoff-Caffeïn . . . —
Chlorwasserstoff-Caffeïn-Goldchlorid 646
Chlorwasserstoff-Caffeïn-Platinchlorid . . . . —
Jodwasserstoff-Caffeïn-Quecksilberjodid . . . . —
Caffeïn-Quecksilberchlorid . . —
Caffeïn-Quecksilbercyanid . . 647
Caffeïn mit salpetersaurem Silberoxyd . . . . —
Caffeegerbsaures Caffeïn-Kali —
Citronensaures Caffeïn . . . 648
Gerbsaures Caffeïn . . . . . —
Schwefelsaures Caffeïn . . . —
Caffeon . . . . —
Cajeputöl . . . . —
Caïl-cedra 649
Caïl-cedrin s. Caïl-cedra.
Caincabitter s. Caincasäure.
Caincanin 650
Caincasäure, Caincabitter, Caincanium —
Caincasaure Salze 653
Caincasaures Bleioxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Basisches Salz . . . . —

Seite

Caincasaurer Kalk, saurer . . 653
Basisches Salz . . . . . —
Caincawurzel 654
Caincin, syn. für Caincasäure.
Calabersabaum oder Kürbisbaum . —
Caladium . . . . —
Calageri oder Calagirah . . . . . —
Calagualawurzel . . . . —
Calain . . . . —
Calait s. Kalait 1. Aufl. Bd. IV, S. 246.
Calamin, *Lapis calaminaris*, syn. für Galmei (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 263).
Calandra granaria . . . . —
Calcination, Calciniren . . . . . . —
Calcit, syn. für Kalkspath (s. d. Art.).
Calcitrapasäure 655
Calcium . . . . —
Calcium, Erkennung und Bestimmung desselben 659
Calciumbromid, Bromcalcium . . . 663
Calciumchlorid, Chlorcalcium, salzsaurer Kalk, fixer Salmiak . . . 664
Basisches Chlorcalcium . . . 665
Calciumcyanid . . . . —
Calciumeisencyanid s. Ferridcyancalcium.
Calciumeisencyanür s. Ferrocyancalcium.
Calciumfluorid, Fluorcalcium . . . —
Calciumhyperoxyd s. Calciumperoxyd.
Calciumjodid, Jodcalcium, Calciumjodür 666
Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk, Kalkerde 667
Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschter Kalk . . . . —
Calciumoxydsalze, Kalksalze 668
Calciumoxysulfuret 669
Calciumperoxyd, Calciumsuperoxyd, Calciumhyperoxyd . . . . —
Calciumphosphoret, Phosphorcalcium s. unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 288.
Calciumrhodanür, Rhodancalcium, Calciumsulfocyanid, Calciumsulfocyanür, Schwefelcyancalcium . . . —
Calciumsulfhydrat 670
Calciumsulfuret, Schwefelcalcium . . —
Calcoferrit 671
Calderit 672
Caledonit, kupferhaltiges schwefelsaures Blei, Kupferbleispath, Halblasurblei, paratomer Bleibaryt . . —
Calendulin, Ringelblumenschleim . . —
Caliaturholz s. Sandelholz Bd. VII, S. 228.
Californin . . . . —
Calisayarinde s. unter Chinarinde.
Calluna vulgaris . . . . —
Callus 673
Callutannsäure, Haidekrautgerbsäure 674

Seite
Calluxanthin s. Callutannsäure.
Calmusöl 675
Calmuswurzel 676
Calomel . . . . —
Calophyllumharz, Maynasharz . . . 684
Calorimeter 685
Calorimotor, Deflagrator 689
Calstronbaryt 690
Calyptolit . . . . —
Calx antimonii alba, syn. Antimonium diaphoreticum ablutum (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 75).
Calx antimonii cum sulfure Hoffmanni s. Calcium Antimonpersulfid 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 137.
Calx grisea s. Calx per se . . . . —
Camboleyharz . . . . —
Camellia japonica . . . . —
Campechen-Holz, Blauholz . . . . —
Camphamid s. Camphoramid.
Camphaminsäure s. Camphoraminsäure.
Camphen 691
Camphene, Terebene . . . . —
Camphenhydrat s. Terpin u. Terpinol.
Camphenoxyd 693
Campher s. Camphor.
Campherene oder Camphene der zweiten Ordnung s. unter Camphen S. 691.
Campheryl 694
Camphide . . . . —
Camphilen von Deville . . . . . . —
Camphimid s. Camphorimid.
Camphin . . . . —
Camphinsäure . . . . —
Camphogen . . . . —
Camphogenschwefelsäure s. Cymenschwefelsäure.
Camphokreosot . . . . —
Camphol . . . . —
Campholen 696
Campholon . . . . —
Campholsäure . . . . —
Campholsaurer Kalk 697
Campholsaures Silberoxyd . . —
Camphomethylsäure s. Camphormethylsäure.
Camphon, syn. für Cymen.
Camphonschwefelsäure, syn. Cymenschwefelsäure.
Camphor, Campher, Kamfer, Laurineencamphor oder Japancamphor —
Verwandlungen des Camphors:
1) Durch Hitze 700
2) Durch Schwefelsäure . —
3) Durch Chlor 701
4) Durch Brom . . . . —
5) Durch Jod . . . . . —
6) Durch Phosphorperchlorid 703
7) Durch Antimonperchlorid 704
8) Durch Quecksilberperchlorid 704
9) Durch Salpetersäure . —
10) Durch übermangansaures Kali . . . . . —
11) Durch Phosphorsäurehydrat und Zinkchlorid —
12) Durch Kalihydrat . . —
13) Durch Kalk 705
14) Durch Chlorwasserstoff 706
15) Durch schweflige Säure —
16) Durch Untersalpetersäure . . . . —
Camphor von Baras, Camphor von Borneo } syn. Borneocamphor (s. Bd. II, 2, S. 285).
Camphor, flüssiger, s. unter Camphoröl S. 710.
Camphor, künstlicher, syn. Chlorwasserstoff-Terpentinöl (s. unter Terpentinöl).
Camphoräther s. camphorsaures Aethyloxyd unter camphorsaure Salze.
Camphoräthylsäure, syn. Aethercamphorsäure (s. Bd. I, S. 216).
Camphoramid, Camphamid 707
Camphoraminsäure, Camphoramsäure von Laurent, Campheramsäure, Camphaminsäure von Berzelius; anomales saures camphorsaures Amoniak von Malaguti . . . . . —
Camphoraminsaures Ammoniumoxyd 709
Camphoraminsaures Bleioxyd —
Camphoraminsaures Silberoxyd . . . . —
Camphorbromür . . . . —
Camphoresin . . . . —
Camphorid . . . . —
Camphorimid, Camphimid, Dicamphorimid . . . . —
Camphorin, camphorsaures Lipyloxyd 710
Camphorkreosot s. unter Camphor S. 702.
Camphormethyläther, syn. camphorsaures Methyloxyd (s. S. 721).
Camphormethylsäure, Camphormethylensäure, Camphormethylweinsäure, s. saures camphorsaures Methyloxyd S. 721.
Camphoröl, officinelles . . . . . . —
Camphoröl, natürliches, flüssiger Camphor . . . . —
Borneen, flüssiger Borneocamphor . . . . —
Flüssiger Laurineencamphor . 712
Camphoron, Phoron von Gerhardt, Camphoryl von Laurent 713
Camphorsäure, Camphorsäurehydrat, —
Camphylsäure 715

Seite

Rechtsdrehende Camphorsäure 715
Linksdrehende Camphorsäure 716
Camphorsäureanhydrid, wasserfreie Camphorsäure 717
Camphorsaure Salze 718
Camphorsaures Aethyloxyd, neutrales, Camphoräther . —
Camphorsaurer Bichloräther, Bichlorcamphoräther . . . 719
Camphorsaures Aethyloxyd, saures, syn. Aethercamphorsäure (s. d. Art. Bd. I, S. 216).
Camphorsaures Ammoniak, anomales neutrales . . . . —
Camphorsaures Ammoniumoxyd, neutrales . . . . . —
Camphorsaures Ammoniak, saures anomales . . . . . —
Camphorsaures Ammoniumoxyd, saures . . . . —
Camphorsaurer Baryt . . —
Camphorsaures Bleioxyd . . —
Camphorsaures Eisenoxyd . —
Camphorsaures Kali 720
Camphorsaurer Kalk, neutraler . . . . —
Camphorsaures Kupferoxyd . 721
Camphorsaure Magnesia . . —
Camphorsaures Manganoxydul —
Camphorsaures Methyloxyd, neutrales, Camphormethyläther . . . . —
Camphorsaures Methyloxyd, saures, Methylcamphorsäure, Camphormethylensäure, Camphormethylweinsäure . —
Camphorsaures Natron . . . 722
Camphorsaures Platinoxyd . —
Camphorsaurer Strontian . . —
Camphorsaure Thonerde . . —
Camphorschwefelsäure, Schwefelcamphorsäure, Sulfocamphorsäure . . —
Camphorschwefelsaures Ammoniumoxyd 724
Camphorschwefelsaurer Baryt —
Camphorschwefelsaures Bleioxyd . . . . —
Camphorschwefelsaures Kali . —
Camphorschwefelsaures Kupferoxyd . . . . —
Camphorschwefelsaures Silberoxyd 725
Camphorweinsäure, syn. für Aethercamphorsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 216).
Camphoryl . . . . —
Camphorylchlorid s. unter Camphor, Zersetzung durch Phosphorperchlorid S. 703.
Camphren . . . . —
Camphron . . . . —
Camphylsäure, syn. Camphorsäure.
Camwood s. Barwood 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 679.

Seite

Canaanit 725
Canadabalsam s. Balsam, canadischer, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 620.
Canarienzucker . . . . —
Cancerin . . . . —
Cancha-lagua s. Cachalagua 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 618.
Cancrinit 726
Candis, Candiszucker . . . . —
Candit, syn. Pleonast (s. unter Spinell Bd. VIII, S. 96.
Caneelstein, Kaneelstein, Kaneelgranat . . . . —
Canella alba . . . . —
Canellin s. vor. Art.
Caniramin, syn. Brucin (s. 2 Aufl. Bd. II, 2, S. 527).
Cannabin 727
Cannabis sativa 728
Cannelkohle, *Candle-coal*, s. unter Steinkohle Bd. VIII, S. 243.
Cantalit 729
Canthariden, spanische Fliegen, Blasenkäfer . . . . —
Cantharidin, Cantharidencamphor . 730
Cantonit 732
Canton's Phosphor . . . . —
Caoutschen, Caoutschin u. Caoutschuk, s. Cautschen, Cautschin u. Cautschuk.
Capacität . . . . —
Capelle, Capellenofen, s. unter Bäder 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 610 und unter Oefen Bd. IV, S. 633.
Capellensilber . . . . —
Caphopicrit . . . . —
Capillarität . . . . —
Capnomor s. Kapnomor Bd. IV, S. 309.
Caporcianit 739
Capparis spinosa . . . . —
Capral (vergl. auch Caprinaldehyd), Caproylhydrür, Capronsäurealdehyd, Capronoxydwasserstoff, Capral 740
Capramid . . . . —
Capranon, syn. mit Caprylon.
Capransäure, syn. mit Caprylsäure.
Caprilsäure, syn. mit Caprylsäure.
Caprin, Caprinin, Caprinfett . . . . —
Caprinaldehyd, Caprinylaldehyd, Capral . . . . —
Caprinamid, Capramid 741
Caprinsäure, Rutinsäure von Chevreul . . . . —
Caprinsaure Salze 743
Caprinsaures Aethyloxyd . . —
Caprinsaures Ammoniumoxyd 744
Caprinsaurer Baryt . . . . . —
Caprinsaures Bleioxyd . . . —
Caprinsaurer Kalk . . . . . . —
Caprinsaures Kali . . . . . . —
Caprinsaures Kupferoxyd . . —
Caprinsaure Magnesia . . . —

Seite
Caprinsaures Natron 744
Caprinsaures Silberoxyd . . 745
Caprinsaurer Strontian . . . —
Caprinylige Säure . . . . —
Caprinyloxyd . . . . —
Caprinylsäure, syn. Caprinsäure.
Caprocianit, syn. Caporcianit.
Caproën . . . . —
Caproïnsäure, syn. Capronsäure.
Capron, Capronon, Amylcaproyl von Gerhardt, Biamylcarbonoxyd nach Kolbe . . . . —
Capronalkohol, syn. Caproylalkohol S. 754.
Capronaminsäure 746
Capronitril, Cyanamyl, Amylcyanür —
Capronon s. Capron S. 745.
Capronoyl 747
Capronsäure, Caproïnsäure, Amylcarbonsäure nach Kolbe . . . . —
Capronsäureanhydrid, wasserfreie Capronsäure, capronsaures Caproyloxyd 750
Capronsaure Salze . . . . —
Capronsaures Aethyloxyd . . 751
Capronsaures Amyloxyd . . —
Capronsaurer Baryt . . . . —
Capronsaures Kali . . . . . —
Capronsaurer Kalk . . . . . —
Capronsaure Magnesia . . . —
Capronsaures Methyloxyd . . —
Capronsaures Natron 752
Capronsaures Silberoxyd . . —
Capronsaurer Strontian . . . —
Capronyl . . . . —
Capronylamin, s. Caproylamin (s. S. 754).
Caproyl, Hexyl . . . . —
Butyl-Caproyl 753
Methyl-Caproyl . . . . . . —
Caproyl oder Caproïl . . . . —
Caproylalkohol, Caproyloxydhydrat . 754
Caproylamin, Capronylamin . . . —
Chlorwasserstoff - Tricaproylamin 755
Chlorwasserstoff - Tricaproylamin-Platinchlorid . . . . —
Chlorwasserstoff - Tricaproylamin-Quecksilberchlorid . . —
Schwefelsaures Tricaproylamin 756
Tricaproyläthylammoniumjodür —
Caproylcarbonsäure . . . . —
Caproylen, Caproïlen, Oléen von Fremy, Hexylen von Gerhardt, Caproën von Wurtz, Trone von Gmelin —
Caproylwasserstoff, Caproylhydrür . 757
Capryl, Octyl von Gerhardt . . . . —
Capryl von Gerhardt 758
Capryl von Weltzien . . . . —
Caprylaceton s. Caprylon S. 771.
Capryläther s. Capryloxyd S. 773.
Caprylaldehyd, Caprylwasserstoff, Caprylhydrür, Caprylhydrat . . . 759

Seite
Schwefligsaures Caprylaldehyd-Kali 760
Caprylalkohol, Capryloxydhydrat, Octylhydrat, Octylalkohol 761
Caprylamin, Capryliak, Octylamin . 764
Chlorwasserstoff-Caprylamin, Octyliumchlorür 765
Chlorwasserstoff-Caprylamin-Goldchlorid, Octylium-Goldchlorid . . . . —
Chlorwasserstoff-Caprylamin-Platinchlorid, Octylium-Platinchlorid 766
Jodwasserstoff - Caprylamin . —
Salpetersaures Caprylamin . . —
Schwefelsaures Caprylamin . —
Caprylbromür, Bromcapryl, Octylbromür, Bromprylafer . . . . . —
Caprylchlorür, Chlorcapryl, Chlorprylafer 767
Caprylen, Octylen, Pryle nach L. Gmelin 768
Caprylhydrat, Caprylhydrür s. Caprylaldehyd S. 759.
Capryljodür, Jodcapryl, Octyljodür, Jodprylafer 771
Caprylon, Caprylsäure-Aceton, Capranon, Heptyl-Capryloxyd . . . —
Capryloxyd, Capryläther, Octyläther 773
Aethyl - Capryläther, Aethyl-Octyläther . . . . —
Amyl - Capryläther, Amyl-Octyläther . . . . —
Methyl - Capryläther, Methyl-Octyläther, Forme - Caprylätber von Gmelin . . . . —
Capryloxydschwefelsäure, Caprylschwefelsäure, Octylschwefelsäure, Schwefelsaures Monoctyl . . . . —
Capryloxydschwefelsaurer Baryt 774
Capryloxydschwefelsaures Bleioxyd . . . . —
Capryloxydschwefelsaures Kali —
Capryloxydschwefelsaurer Kalk 775
Capryloxydverbindungen. Capryläther zusammengesetzte; Capryloxydsalze, Octyläther zusammengesetzte —
Essigsaures Capryloxyd, Essig-Capryläther, essigsaures Octyl . . . . —
Margarinsaures und Stearinsaures Capryloxyd . . . . —
Salpetersaures Capryloxyd, Salpetersäure - Capryläther salpetersaures Octyl . . . —
Caprylsäure, Caprilsäure, Capransäure 776
Abkömmlinge der Caprylsäure . . 778
Nitrocaprylsäure . . . . —
Nitrocaprylsaures Aethyloxyd —
Caprylsäureanhydrid, wasserfreie Caprylsäure, caprylsaure Caprylsäure —
Caprylsaure Salze 779

Seite
Caprylsaures Aethyloxyd . . 779
Caprylsaurer Baryt 780
Caprylsaures Bleioxyd . . . —
Caprylsaures Methyloxyd . . —
Caprylsaures Silberoxyd . . . —
Caprylsulfur, Schwefelcapryl, Schwefelprylafer, Octylsulfür . . . . . —
Caprylwasserstoff s. Caprylaldehyd S. 759.
Capsella Bursa pastoris . . . . . . —
Capsicin 781
Caput mortuum 782
Caragheenmoos, Caragheen, Corigeen, Knorpeltang, Irländisches Perlmoos —
Caragheenschleim s. unter Caragheenmoos.
Carajuru s. Chica.
Caramel, Caramelsäure 783
Caramelan 784
Caramelen 785
Caramelen s. unter Caramel.
Caramelin . . . . —
Caranna-Gummi 786
Carapa moluccensis Dec. . . . . . —
Carapa-Oel . . . . —
Carapa-Rinde . . . . —
Carapin s. unter Carapa-Rinde.
Carbamid 787
Carbaminsäure, Carbamidsäure, Carbamid-Kohlensäure . . . . —
Carbaminsaure Salze 788
Carbaminsaures Aethyloxyd, Urethan (Dumas), Aethylurethan, Carbamid-kohlensaures Aethyloxyd, Aethyloxyd-Carboamid . . . . . —
Carbaminsaures Ammoniumoxyd 790
Carbaminsaures Amyloxyd, Carbamid - kohlensaures Amyloxyd, Amylurethan . —
Carbaminsaures Methyloxyd, Urethylan (Dumas), Methylurethan, Carbamid-kohlensaures Methyloxyd, Methyloxyd-Carboamid 791
Carbanil, Carbanilid, Carbanilidsäure, s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1077, 1084, 1085, 1100.
Carbanilethan, Carbanimethylan, s. unter Carbanilsäure 2. Aufl. Bd. I, S. 1101 u. 1103.
Carbazot 793
Carbazotsäure, syn. Trinitrophenylsäure, s. unter Phenylsäure Bd. VI, S. 205.
Carbobenzid . . . . —
Carbohydrochinonsäure . . . . . . —
Carbolein s. Brennstoffe, künstliche, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 404.
Carbolsäure, syn. Phenylsäure (s. Bd. VI, S. 187).
Carbolschwefelsäure, syn. Phenyloxydschwefelsäure.
Carbon, syn. Kohlenstoff.
Carbonate, syn. kohlensaure Salze.
Carbonbleispath, syn. Cerussit.
Carbonblende s. Zinnober.
Carbonisiren, syn. Verkohlen.
Carbonitrolinsäure, Carbonitrotoluolsäure 793
Carbonspathe 794
Carbonyl . . . . —
Carbopyrrolamid . . . . —
Carbopyrrolsäure s. Carbopyrrolamid.
Carbo spongiae s. Bd. VII, S. 385.
Carbostyril . . . . —
Carbosulfamid s. Sulfocarbamid Bd. VIII, S. 434.
Carbothiacetonin-Sulfhydrat . . . . —
Carbothialdin . . . . —
Carbotriphenylamin . . . . —
Carbovinomethylid 795
Carburiren . . . . —
Carbyl . . . . —
Carbylschwefelsäure, syn. Aethionsäurehydrat (s. Bd. I, S. 269).
Carbylsulfat . . . . —
Cardamine amara L. . . . . —
Cardamomen 796
Cardamomenöl . . . . —
Cardol 797
Carduibenedictenbitter, Centaurin . 799
Carex . . . . —
Carfunkel, Karfunkel 800
Caries s. Knochen, kranke.
Carinthin, Karinthin, Karaphyllit . . —
Carmeïn s. unter Carminsäure.
Carmidin . . . . —
Carmin . . . . —
Carmin, blauer, Indigocarmin, gefällter Indigo 801
Carmin, rother, s. Carminsäure u. Carmin.
Carminaphton . . . . —
Carmindin . . . . —
Carminlack . . . . —
Carminoïd der Alkanna 802
Carminsäure, Carmin, Coccusroth . —
Nitrococcussaures Ammoniumoxyd 805
Nitrococcussaurer Baryt . . . . —
Nitrococcussaures Kali . . . —
Nitrococcussaures Kupferoxyd —
Nitrococcussaures Silberoxyd —
Carminsaure Salze . . . . —
Carminsaures Kupferoxyd . . 806
Carminspath . . . . —
Carmufellinsäure . . . . —
Carnallit . . . . —
Carnat, syn. Steinmark.
Carnaubawachs 807
Carneol, Carniol . . . . —
Carolathin . . . . —
Carotin 808
Carpholit, Karpholit 809
Carpobalsamum . . . . —
Carragheenmoos s. Caragheenmoos.

Seite
Carrollit 809
Carthäuserpulver 810
Carthamein s. unter Carthamin.
Carthamin, Carthaminroth . . . . —
Carthamingelb s. unter Carthamus.
Carthaminroth syn. Carthamin.
Carthaminsäure 812
Carthamus tinctorius . . . . —
Carum Carvi, Kümmel . . . . . . —
Carvacrol . . . . —
Carven 813
Carvol 814
Caryophylli, Nelken, Gewürznelken . 815
Caryophyllin . . . . —
Cascalho 816
Cascarillin . . . . —
Cascarillöl . . . . —
Cascarillrinde 817
Casein s. unter Blutbilder Bd. II, 2, S 143.
Caseinsäure, Käsesäure 818
Cassava . . . . —
Cassia caryophyllata, Nelkencassie . 819
Cassia cinnamomea, Zimmtcassia, englischer oder chinesischer Caneel, Cassienrinde . . . . —
Cassia Fistula, Röhrencassia . . . 820
Cassia-Oel, chinesisches oder gemeines Zimmtöl . . . . —
Alphaharz . . . . —
Betaharz 822
Cassienrinde s. Cassia cinnamomea.
Cassiin 825
Cassius' Purpur, Cassius' Goldpurpur s. Goldpurpur Bd. III, S. 667.
Cassler Gelb s. unter Bleichchlorid Bd. II, 1, S. 51.
Cassonsäure . . . . —
Castelnaudit . . . . —
Castilloya elastica 826
Castin . . . . —
Castoreum s. Bibergeil 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1032.
Castoreumresinoid, Castorin, Castorinsäure u. Castoröl s. Bibergeilharz, Bibergeilcamphor, Bibergeilcamphorsäure und Bibergeilöl unter Bibergeil Bd. I, S. 1034 u. 1035.
Castoroil . . . . —
Catawbaryt . . . . —
Catechin, syn. mit Catechusäure (vergl. d. Art.)
Catechu, Catechugummi 827
1) Bombay-Catechu . . . . —
2) Bengalisches Catechu . . —
3) Gambir-Catechu . . . . —
4) Aegyptisches und nubisches Catechu . . . . —
Catechugerbsäure 828
Catechugummi s. Catechu.
Catechusäure, Catechin, Tanningensäure 830
Catechusäure, brenzliche, s. Brenzcatechusäure Bd. II, S. 406.

Seite
Catha edulis 834
Cathartin . . . . —
Catlinit 835
Caulophillin . . . . —
Causticität, Caustisch, syn. Aetzbarkeit und Aetzend (s. Bd. I, S. 326).
Causticum antimoniale, syn. Spiessglanzbutter (s. Bd. II, 1, S. 65).
Causticum lunare 836
Cauterium potentiale . . . . —
Cautschen, Cautschin, Cautschucin . . . . —
Cautschuk, Kautschuk, Caoutschouc, Federharz, elastisches Harz . . . —
Cautschuk vulkanisirter, Geschwefelter Cautschuk 847
Cautschuköl 854
Cavolinit . . . . —
Cederncamphor . . . . —
Cedernöl . . . . —
Cedren s. Cedernöl.
Cedrin 855
Cedriret 856
Cedronsamen . . . . —
Cedroöl s. unter Citronenöl.
Celestin, syn. Coelestin.
Cellulinsäure . . . . —
Cellulose s. Pflanzenstoff Bd. VI, S. 168.
Celtis 857
Cement, Hydraulischer Kalk, Hydraulischer Mörtel, Römisches Cement, Cementkalk . . . . —
Theorie der Erhärtung 873
Cementation, Cementiren 882
Cemente 883
Mastix-Cement . . . . —
Asphaltcement . . . . —
Gypscement . . . . —
Centaurin s. Carduibenedictenbitter.
Centrallassit 884
Cephaëlis Ipecacuanha . . . . . . —
Cephalot, Cerancephalot . . . . . —
Cer, syn. Cerium.
Cera, syn. Wachs.
Ceradia furcata 885
Cera di palma s. Palmwachs 1. Aufl. Bd. VI, S. 38.
Ceraïn . . . . —
Ceraïnsäure . . . . —
Cerancephalot s. Cephalot.
Cerantsäure . . . . —
Cerasin 886
Cerasus . . . . —
Cerate . . . . —
Ceraunianssinter, syn. Blitzröhrenquarz.
Ceraunit, syn. Nephrit.
Cerealin 887
Cerebrin . . . . —
Cerebrinsäure 889
Cerebrol . . . . —
Cerebrospinalflüssigkeit 890

Seite
Cerebrot 892
Cereoli, Harnröhrenkerzen . . . . . —
Cerer oder Cerium . . . . —
Cerium, basisch-flusssaures, basisch-flusssaures Cerer, Fluocerin, Hydrocerit, Hydrofluocerit . . . . —
Cerium, flussaures mit flusssaurer Yttererde, Fluoyttrocerit, Flussyttroceryt, Yttroceryt, pyramidaler Cerer-Baryt . . . . —
Cerium, neutrales flusssaures, flusssaures Cerium, Fluocerit, Flusscerit, Anhydrocerit, neutrales Fluocerit 893
Cerer-Oxydul, kohlensaures, Hydroceryt . . . . —
Cererbaryt s. flusssaures Cerium mit flusssaurer Yttererde unter Cerer S. 892.
Cerererz, untheilbares, s. Cerit.
Cererit, syn. Cerit.
Cererium, syn. Cerium.
Cerin s. Orthit 1. Aufl. Bd. V, S. 754.
Cerin von Chevreul 894
Cerin von John . . . . —
Cerinin . . . . —
Cerininsäure, Cerinsäure von Lewy . 895
Cerinit . . . . —
Cerinsäure von Döpping s. unter Cerin von Chevreul.
Cerinsäure von Lewy s. Cerininsäure.
Cerinstein s. Cerit.
Cerit, Cererit, Cerinstein, untheilbares Cerererz, oxydirtes kieselhaltiges Cerium, Ochroit . . . . . . —
Cerium, Cererium, Cer, Cermetall . 896
Cerium, Erkennung und Bestimmung 897
Cerium, oxydirtes kieselhaltiges, syn. Cerit.
Ceriumbromid, Cerbromür, Bromcerium 899
Ceriumcarburet, Cercarburet, Kohlencerium . . . . —
Ceriumchlorid, Cerchlorid . . . . . —
Ceriumchlorür, Cerchlorür . . . . —
Ceriumcyanür, Cercyanür, Cyancerium 900
Ceriumfluorid, Cerfluorid, Fluorcerium —
Ceriumfluorür, Cerfluorür . . . . . —
Ceriumhyperoxyd, Ceriumhyperoxydul —
Ceriumjodür, Cerjodür, Jodcerium . 901
Ceriumoxyd, Ceroxyd . . . . —
Ceriumoxyde, Ceritoxyde, Ceroxyde, Ochroiterde 906
Ceriumoxydsalze, Ceroxydsalze . . —
Ceriumoxydul, Ceroxydul . . . . . —
Ceriumoxyduloxyd, Ceroxyduloxyd . —
Ceriumoxydulsalze, Ceroxydulsalze . 907
Ceriumseleniet, Cerseleniet, Selencerium . . . . —
Ceriumsulfuret, Cersulfuret, Schwefelcerium . . . . —

Seite
Ceroleïn 907
Cerolith, Kerolith 908
Ceropinsäure . . . . —
Cerosin, Zuckerrohrwachs . . . . . —
Cerosinsäure, Cerosylsäure s. unter Cerosin.
Cerosinyl, Cerosinyloxyd 909
Cerotal . . . . —
Ceroten . . . . —
Cerotin, syn. Cerylalkohol (s. S. 914).
Cerotin 910
Cerotinalkohol, syn. Cerylalkohol.
Cerotinon s. Cerotinsaures Bleioxyd unter Cerotinsaure Salze S. 912.
Cerotinsäure, Cerotylsäure . . . . . —
Chlorcerotinsaures Aethyloxyd 912
Chlorcerotinsaures Natron . . —
Cerotinsaure Salze . . . . —
Cerotinsaures Aethyloxyd . . —
Cerotinsaures Bleioxyd . . . —
Cerotinsaures Ceryloxyd . . 913
Cerotinsaures Silberoxyd . . —
Cerotyl, Cerotoxyl . . . . —
Ceroxylin, Palmwachsharz . . . . —
Cerussa, syn. Bleiweiss (s. S. 82).
Cerussa antimonii . . . . —
Cerussa citrina, syn. für Massikot oder Bleigelb (s. S. 63).
Cerussit, Weissbleierz, Bleispath, kohlensaures Blei, Kohlenbleispath, Bleicarbonat, kohlensaures Bleioxyd, Carbonbleispath, Bleiweiss, Bleischwärze, Schwarzbleierz, Bleiglimmer, Bleierde . . . . —
Cervantit 914
Ceryl . . . . —
Cerylalkohol, Ceryloxydhydrat, Cerotinalkohol, Cerotin . . . . —
Cespitin 915
Cetaceum, syn. Wallrath.
Ceten, Cetenyl von Löwig, Aethalen 916
Ceten, chlorwasserstoffsaures; Cetenschwefelsäure . . . . —
Cetenyl, syn. Ceten.
Cetin, Wallrathfett . . . . —
Cetinelaïn 917
Cetinsäure von Berzelius s. Cetylsäure.
Cetinsäure . . . . —
Cetraria islandica s. Flechte, isländische.
Cetraria vulpina . . . . —
Cetrarin, syn. Cetrarsäure.
Cetrarinblau s. unter Cetrarsäure S. 919.
Cetrarsäure 918
Cetrarsaures Ammoniumoxyd 920
Cetrarsaures Bleioxyd . . . —
Cetrarsaures Silberoxyd . . —
Cetyl, Ketyl von Berzelius . . . . . —
Cetylaldehyd, Cetylaldid . . . . . —
Cetylalkohol s. Cetyloxydhydrat S. 926.
Cetylamin 921

Seite

Chlorwasserstoffsaures Tricetylamin 921
Cetylbromür 922
Cetylchlorür, Chlorcetyl . . . . . . —
Cetylcyanür, Cyancetyl 923
Cetyljodür 924
Cetylon, Aethalon 925
Cetylophenylamine . . . . —
Cetyloxyd, Cetyläther . . . . . . —
Aethyl-Cetyloxyd 926
Amyl-Cetyloxyd . . . . . . —
Cetyloxydhydrat, Cetylhydrat, Cetylalkohol, Aethal . . . . —
Verwandlungen des Cetyloxydhydrats:
1) Durch Schwefelsäure . 927
2) Durch Phosphorsäure . —
3) Durch Salpetersäure . —
4) Durch Chromsäure . . —
5) Durch Phosphorperchlorid . . . . —
6) Durch Brom und Jod 928
7) Durch Kalium oder Natrium . . . . . . —
8) Durch Kalihydrat . . —
Cetyloxyd-Kali oder Cetyloxyd-Natron s. Cetyloxydhydrat, Umwandlung durch Kalium und Natrium.
Cetyloxydschwefelsäure, Aethalschwefelsäure, Cetenschwefelsäure . . . —
Cetyloxydverbindungen, zusammengesetzte Cetyläther 929
Benzoësaures Cetyloxyd . . . —
Bernsteinsaures Cetyloxyd . . —
Buttersaures Cetyloxyd . . . —
Essigsaures Cetyloxyd . . . —
Stearinsaures Cetyloxyd . . 930
Cetylsäure, Cetinsäure von Berzelius —
Cetylsulfhydrat, Cetylsulfhydrür, Cetylmercaptan . . . . —
Cetylsulfokohlensäure und Cetylsulfokohlensaure Salze 931
Cetylsulfuret 932
Cevadin . . . . —
Cevadinsäure, Sabadillsäure, *Acide cevadique*, s. Sabadillsäure Bd. VII, S. 2.
Ceylanit, syn. Pleonast, s. unter Spinell.
Ceylonmoos 933
Chabacit, Chabasin, Chabasit, Chabasie, Cuboicit, Würfelzeolith, rhomboëdrischer Kuphonspath, rhomboëdrischer Schaumspath, Kalkchabacit, Schabasit, Cabasia, Mesolin, Hydrolith, Acadiolith, Haydenit . . . . —
Chabert's Oel 934
Chaerophyllin 935
Chaerophyllum . . . . —
Chagrin s. unter Leder Bd. IV, S. 809.
Chalcedon . . . .
Chalchihuitl 936
Chalkanthit, syn. Kupfervitriol.

Seite

Chalilith 936
Chalkodit . . . . —
Chalkolith, Kupfer-Uranit, Uranglimmer, pyramidaler Euchlor-Malachit —
Chalkophacit, Linsenerz, Linsenkupfer, Lirokonit, prismatischer Lirokon-Malachit 937
Chalkophyllit, Kupferglimmer, rhomboëdrischer Euchlor-Malachit . . 938
Chalkopyrit, syn. Kupferkies.
Chalkosiderit . . . . —
Chalkosin, syn. Kupferglanz.
Chalkotrichit, Kupferblüthe, haarförmiges Kupferroth 939
Chalybinglanz, syn. Jamesonit.
Chalybit, syn. Eisenspath, Siderit.
Chamäleon minerale s. unter Mangansäuren Bd. V, S. 106.
Chamille, gemeine oder echte . . . —
Chamille, römische 940
Chamille, unechte, Feldchamille . . —
Chamillenöl, ätherisches, Oel der gemeinen Chamille . . . . —
Chamillenöl, gekochtes 942
Chamoisit . . . . —
Chamomille s. Chamille.
Chamotte . . . . —
Champagnerwein, Moussirender Wein, Schaumwein . . . . —
Champignons 943
Chantonit 944
Charaktergold, syn. Sylvanit s. 1. Aufl. Bd. VIII, S. 448.
Charmotte s. Chamotte.
Charrus s. unter Chaschisch.
Chaschisch, Haschisch, Hadschy . . —
Chathamit 945
Chayaver . . . . —
Cheirantus . . . . —
Chelerythrin, Chelin, Pyrrhopin, Sanguinarin . . . . —
Chlorwasserstoff-Chelerythrin 947
Schwefelsaures Chelerythrin . —
Phosphorsaures Chelerythrin —
Chelidinsäure . . . . —
Chelidonin . . . . —
Chlorwasserstoff-Chelidonin . 949
Essigsaures Chelidonin . . . —
Phosphorsaures Chelidonin . —
Salpetersaures Chelidonin . . —
Schwefelsaures Chelidonin . . —
Chelidoninsäure . . . . —
Chelidonium majus, Schöllkraut . . 950
Chelidonsäure . . . . —
Chelidonsaure Salze 952
Chelidonsaures Ammoniumoxyd, anderthalbsaures . . 953
Chelidonsaurer Baryt:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Anderthalbsaures Salz 954
3) Saures Salz . . . . . —
Chelidonsaures Bleioxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Anderthalbsaures Salz . —

Seite
Chelidonsaures Eisenoxyd . . 954
Chelidonsaures Eisenoxydul . 955
Chelidonsaures Kali . . . . —
Chlidonsaures Kali mit chelidonsaurem Kalk . . . . . —
Chelidonsaurer Kalk:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Anderthalbsaures Salz —
3) Saures Salz 956
Chelidonsaures Kupferoxyd . —
Chelidonsaure Magnesia . . —
Chelidonsaures Natron:
1) Anderthalbsaures Salz —
2) Dreifachsaures chelidonsaures Natron . —
Chelidonsaures Silberoxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Anderthalbsaures Salz —
Chelidonsaurer Silberoxyd-Kalk 957
Chelidonsaurer Strontian . . —
Chelidonsaures Zinkoxyd . . —
Chelidoxanthin . . . . —
Chelin, syn. Chelerythrin.
Chelmsfordit 958
Chelonin . . . . —
Chemie . . . . —
Chemischblau 963
Chemischbraun . . . . —
Chemischgelb, syn. Cassler Gelb und Turner's Gelb (s. Bd. II, 2, S. 51).
Chemischgrün, syn. Saftgrün.
Chemischroth, syn. Englischroth, s. Eisenoxyd.
Chenevixit, syn. Olivenit.
Chenocholinsäure 964
Chenopodium . . . . —
Chermesbeeren, Chermeskörner, s. Kermesbeeren Bd. IV, S. 315.
Cherokin 965
Cherrykohle s. unter Steinkohle Bd. VIII, S. 244.
Chessylith, syn. Kupferlasur, Azurit.
Chesterlith . . . . —
Chiasamen . . . . —
Chiastolith, Hohlspath, prismatischer Staurogrammspath 966
Chibou . . . . —
Chica, Chicaroth, Carajuru . . . . —
Chicle 968
Childrenit . . . . —
Chileït . . . . —
Chilisalpeter . . . . —
Chimborazit, syn. Arragonit.
Chinagerbsäure, Chinagerbstoff . . —
Chinaharz 971
Chinammon, syn. Chinonamid.
Chinapolychrom . . . . —
Chinarinde . . . . —
I. Echte Chinarinden 980
I. Braune oder graue Chinarinden 981
1. Huanoco-China . . . —
2. Loxa-China . . . . . —
3. Pseudo-Loxa-China . . 982
4. Huamalies-China . . . —
5. Blasse Jaën-China . . —
II. Gelbe oder orangefarbene Chinarinden . . . . . . —
1. Königs-China . . . . —
a. Echte Calisaya-China —
b. *Ch. Calisaya morada* 983
c. *Ch. Calisaya fibrosa* —
2. Cusco-China . . . . . . —
3. *China flava fibrosa*, Carthagena-, Bogota-China —
4. *China flava dura* . . . 984
a. *China dura laevis* . . —
b. *China dura suberosa* . —
5. *China Pitaya* . . . . . —
III. Rothe Chinarinden . . . —
1. *China rubra suberosa* . —
2. *China rubra dura* . . —
II. Unechte Chinarinden . . . 985
1. *China de para* . . . . —
2. *China nova Granatensis* —
3. *China nova Brasiliensis* —
4. *China alba Granatensis* —
5. *China bicolorata* s. *Atacamez* s. *Pitoya* 986
6. *China Caribaea* . . . . —
7. *China Sct. Luciae* . . —
Chinaroth 990
Chinasäure 991
Verwandlungen der Chinasäure:
1) Durch Wärme 993
2) Durch Braunstein und Schwefelsäure . . . . —
3) Durch Schwefelsäure . —
4) Durch Salpetersäure . —
5) Durch Phosphorsäure —
6) Durch Chlor 994
7) Durch Brom . . . . —
8) Durch Bleihyperoxyd . —
Abkömmlinge der Chinasäure:
Carbohydrochinonsäure . . . . —
Carbohydrochinonsaure Salze 996
Carbohydrochinonsaures Aethyloxyd, saures . . . . . —
Carbohydrochinonsaures Ammoniumoxyd . . . . . . —
Carbohydrochinonsaurer Baryt 997
Carbohydrochinonsaures Bleioxyd, basisches . . . . . —
Carbohydrochinonsaures Kali —
Carbohydrochinonsaure Magnesia . . . . —
Carbohydrochinonsaures Manganoxydul . . . . —
Carbohydrochinonsaures Zinkoxyd . . . . —
Bisulfohydrochinonsäure . . . —
Bisulfohydrochinonsaure Salze 998
Bisulfohydrochinonsaures Ammoniumoxyd . . . . . . —
Bisulfohydrochinonsaurer Baryt —
Bisulfohydrochinonsaures Bleioxyd, basisches . . . . . —

Seite

Bisulfohydrochinonsaures Kali 999
Bisulfohydrochinonsaurer Kalk —
Chinasäure-Anilid . . . . —
Chinasaure Salze . . . . —
Chinasaures Aethyloxyd . . —
Chinasaures Ammoniumoxyd 1000
Chinasaurer Baryt . . . . . .
Chinasaures Bleioxyd:
a. Neutrales . . . . . . —
b. Basisches . . . . . . —
Chinasaures Eisenoxyd:
a. Neutrales . . . . . . —
b. Basisches . . . . . . —
Chinasaures Kadmiumoxyd . —
Chinasaures Kali . . . . . —
Chinasaurer Kalk . . . . . —
Chinasaures Kobaltoxydul . . 1001
Chinasaures Kupferoxyd:
a. Neutrales . . . . . . —
b Basisches Salz 1002
Chinasaure Magnesia . . . . —
Chinasaures Manganoxydul . —
Chinasaures Natron . . . . —
Chinasaures Nickeloxydul . . —
Chinasaures Quecksilberoxyd —
Chinasaures Silberoxyd . . . —
Chinasaurer Strontian . . . 1003
Chinasaure Yttererde . . . . —
Chinasaures Zinkoxyd . . . —
Chinastoff . . . . —
Chinawachs . . . . —
Chinawurzel . . . . —
Chineïtin (Marchand), syn. Cinchonetin (s. d. Art.).
Chinesergelb, syn. für natürliches Eisenocher.
Chinesischgelb, Auripigment (s. d. Art.).
Chinesischgrün . . . . —
Chinesischroth s. Zinnober.
Chinhydron s. unter Chinon.
Chinicin 1007
Chinid, wasserfreie Chinasäure s. unter Chinasäure S. 992.
Chinidin von Winkler und Leers, s. Cinchonidin.
Chinidin von Pasteur. β Chinin von Heijningen, Cinchotin von Hlasiwetz . . . . —
Chlorwasserstoff-Chinidin . . 1009
Zweifach-chlorwasserstoffsaures Chinidin . . . . . . —
Bromwasserstoff-Chinidin . . —
Essigsaures Chinidin . . . . —
Jodwasserstoff-Chinidin . . . —
Saures jodwasserstoffsaures Salz . . . . —
Oxalsaures Chinidin . . . . —
Salpetersaures Chinidin . . . —
Schwefelsaures Chinidin . . —
Rothes schwefelsaures Jod-Chinidin 1010
Weinsaures Chinidin . . . . —
Chinin, Chinium, Chininum . . . . —

Seite

Zersetzungen des Chinins:
1) Durch Hitze 1018
2) Durch salpetrige Säure —
3) Durch rauchende Salpetersäure . . . . —
4) Durch Chromsäure . . —
5) Durch Jodsäure . . . —
6) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure . . —
7) Durch Chlor . . . . . —
8) Durch Jod 1020
9) Durch Kalihydrat . . —
10) Durch Jodäthyl . . . —
11) Durch Jodmethyl . . —
12) Durch Benzoylchlorid . —
13) Durch Chloracetyl . . 1021
Abkömmlinge des Chinins:
Aethylchininiumoxyd 1023
Aethylchinin . . . . —
Aethylchininumchlorür . . . 1024
Aethylchininumjodür . . . . —
Schwefelsaures Aethylchinin:
1) Neutrales . . . . . . —
2) Saures Salz . . . . . —
Salpetersaures Aethylchinin . —
Chininsalze . . . . —
Ameisensaures Chinin . . . 1025
Arsensaures Chinin . . . . —
Chinasaures Chinin . . . . —
Chlorsaures Chinin . . . . —
Chlorwasserstoff-Chinin, saures —
Chlorwasserstoff-Chinin, neutrales . . . . —
Chlorwasserstoff-Chinin-Platinchlorid 1026
Chlorwasserstoff-Chinin-Platincyanid . . . . —
Chlorwasserstoff - Chinin - Quecksilberchlorid . . . . —
Citronsaures Chinin . . . . —
Cyanursaures Chinin . . . . —
Cyanwasserstoff - Chinin - Platincyanür . . . . —
Essigsaures Chinin . . . . . —
Ferridcyanwasserstoff-Chinin . 1027
Ferrocyanwasserstoff-Chinin . —
Fluorwasserstoffsaures Chinin —
Gerbsaures Chinin . . . . . —
Harnsaures Chinin . . . . . —
Jodsaures Chinin . . . . . —
Jodwasserstoff-Chinin:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Saures Salz 1028
Kohlensaures Chinin, saures . —
Mellithsaures Chinin . . . . —
Milchsaures Chinin . . . . . —
Moringerbsaures Chinin . . —
Oxalsaures Chinin . . . . . —
Phosphorsaures Chinin . . . 1029
Rhodanwasserstoff-Chinin . . —
Rhodanwasserstoff - Chinin - Quecksilberchlorid . . . . . —
Rhodanwasserstoff - Chinin - Quecksilbercyanid . . . . —

Seite
Salpetersaures Chinin . . . 1029
Schwefelsaures Chinin:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Saures Salz 1030
Schwefelsaures Jodchinin, saures . . . . —
Trinitrophenylsaures Chinin . —
Ueberchlorsaures Chinin . . —
Ueberjodsaures Chinin . . . 1032
Unterschwefelsaures Chinin . —
Unterschwefligsaures Chinin . —
Valeriansaures Chinin . . . —
Weinsaures Chinin:
1) Neutrales Salz 1033
2) Saures Salz . . . . . —
Chinium . . . . —
Chinoidin . . . . —
Chinoïlin, Chinoleïn, Chinolin . . . 1037
Chinon . . . . —
Verwandlungen des Chinons:
1) Durch Salpetersäure . 1039
2) Durch Chlorwasserstoffsäure . . . . . . —
3) Durch Chlor . . . . —
4) Durch Schwefelsäure . . —
5) Durch Alkalien . . . —
6) Durch Kalk 1040
7) Durch Schwefelwasserstoff . . . . —
Braunes Sulfohydrochinon . . . . —
Gelbes Hydrochinon . —
8) Durch schweflige Säure 1041
9) Durch Jodwasserstoff oder Tellurwasserstoff —
10) Durch Jodäthyl . . . —
11) Zinchlorür . . . . . —
Abkömmlinge des Chinons:
Bromchinone . . . . —
Quadribromchinon, Bromanil . —
Verwandlungen des Bromanils:
1) Durch schweflige Säure 1042
2) Durch Kali . . . . . —
Bromanilsaure Salze . —
3) Durch Ammoniak . . —
Chlorchinone 1043
Monochlorchinon . . . . . . —
Chlorchinon . . . . —
Bichlorchinon 1044
Dichlorchinon . . . . —
Trichlorchinon 1045
Quadrichlorchinon 1046
Tetrachlorchinon, Perchlorchinon, Chloranil . . . . —
Verwandlungen des Chloranils:
1) Durch Säuren 1047
2) Durch Kali . . . . . —
3) Durch Bromkalium . . —
4) Durch Einfach-Schwefelkalium . . . . . . —
5) Durch Ammoniak . . 1048
6) Durch Chlorkalk . . —
7) Durch Anilin . . . . —
Abkömmlinge des Quadrichlorchinons (Chloranils).
Chloranilsäure, Dichlorchinonsäure . . . . —
Chloranilsaure Salze 1049
Chloranilsaures Ammoniumoxyd . . . . —
Chloranilsaurer Baryt . . . —
Chloranilsaures Kali . . . . —
Chloranilsaures Natron . . . —
Chloranilsaures Silberoxyd . . 1050
Chloranilaminsäure, Chloranilamsäure, Chloranilam, Dichlorchinonaminsäure . . . . . . —
Chloranilaminsaure Salze . . 1051
Chloranilaminsaures Ammoniumoxyd, Chloranilammon —
Chloranilaminsaures Silberoxyd —
Chloranilamid 1052
Bichlorchinoylpentaphenylamid . —
Biquadrichloräthylhydrochinon . 1053
Biquadrichloracetylhydrochinon 1054
Thiochronsäure . . . . —
Thiochronsaure Salze . . . . —
Thiochronsaurer Baryt . . . —
Thiochronsaures Bleioxyd . . 1055
Thiochronsaures Kali . . . . —
Euthiochronsäure . . . . . . —
Euthiochronsaure Salze . . . 1056
Euthiochronsaurer Baryt . . —
Euthiochronsaures Kali:
a) Neutrales . . . . . . —
b) Saures euthiochronsaures Kali . . . . . —
Euthiochronsaures Silberoxyd —
Bisulfobichlorsalicylsäure . . . 1057
Bisulfobichlorsalicylsaures Ammoniumoxyd . . . . . —
Bisulfobichlorsalicylsaurer Baryt . . . . —
Bisulfobichlorsalicylsaures Bleioxyd, basisches . . . —
Bisulfobichlorsalicylsaures Kali 1058
Hydrochinone . . . . —
Hydrochinon, Farbloses Hydrochinon . . . . —
Verbindungen des Hydrochinons 1060
Hydrochinon-Sulfhydrat:
a. Prismatisches . . . . —
b. Rhomboëdrisches . . . —
Verbindungen mit schwefliger Säure . . . . —
Verbindung mit essigsaurem Bleioxyd . . . . —
Grünes Hydrochinon . . . . . —
Chinhydron, Chinon-Hydrochinon, Chinonhydrür . . . . —
Abkömmlinge des Hydrochinons . 1062
Farbloses Chlorhydrochinon . . —
Braunes Chlorhydrochinon . . —
Farbloses Bichlorhydrochinon . 1063
Violettes und Gelbes Bichlorhydrochinon . . . . —

Seite

Farbloses Trichlorhydrochinon . 1064
Gelbes Trichlorhydrochinon . . —
Farbloses Quadrichlorhydrochinon 1065
Farbloses Chlorhydroanil, Chlorhydroanil, Chlorhydranil . . —
Gelbes Quadrichlorhydrochinon —
Gelbes Chlorhydranil . . . . —
Binitrohydrochinon 1066
Bisulfobihydrochinonsäure . . . —
Sulfobihydrochinonsäure . . . 1067
Chinonamid s. unter Chinon.
Chinonhydrür, syn. Grünes Hydrochinon (s. S. 1060).
Chinonsäure . . . . —
Chinotin von Löwig, syn. mit Cinchonidin von Pasteur.
Chinovabitter, Chinovin, Chinovasäure von Pellétier und Caventou, Esenbeckin, Chiococcasäure . . . —
Chinovagerbsäure 1070
Chinovaroth 1071
Chinovasäure 1072
Chinovasaures Kali 1073
Chinovasaurer Baryt und Stronian . . . . —
Chinovige Säure . . . . —
Chinovin s. unter Chinovasäure.
Chinoyl, syn. Chinon.
Chiococcasäure . . . . —
Chiococcin 1074
Chiolith . . . . —
Chironia chilensis s. Cachalagua Bd. II, 2, S. 618.
Chitin . . . . —
Chiviatit 1075
Chladnit 1076
Chloanthit . . . . —
Chlor, Chlorine, Chlorgas. Oxydirte, oxygenirte, dephlogistisirte Salzsäure, Salzsäuresuperoxydul, Muriumoxyd, Bleichsäure . . . . . —
Chlor, Erkennung und Bestimmung 1084
Chloraceplatin 1091
Chloracetyphid, syn. Trichloracetoxylphosphid (s. Bd. I, S. 101).
Chloräther . . . . —
Chlorätheral . . . . —
Chlorätherid . . . . —
Chlorätherin . . . . —
Chlorätheroïd . . . . —
Chloral, syn. Trichloracetoxylwasserstoff (s. Bd. I, S. 107).
Chloralbin 1092
Chloraldehyd . . . . —
Chloraldehyden, syn. Acetylchlorür von Berzelius (s. Bd. I, S. 118).
Chloralid, Chloralise . . . . —
Chloralursäure . . . . —
Chloranil, syn. Quadrichlorchinon (s. unter Chinon S. 1046).
Chloranilam, Chloranilamid, Chloranilaminsäure, Chloranilammon s. bei Quadrichlorchinon unter Chinon S. 1050.
Chloranilammon, syn. Chloranilsaures Ammoniumoxyd (S. 1050). 1092
Chlorapatit . . . . —
Chlorarsin s. Kakodylchlorür unter Arsenradicale organische, Verbindung des Arsens mit Methyl Bd. II, 1, S. 265.
Chlorastrolith . . . . —
Chlorazol 1093
Chlorazotsäure, syn. Chlorsalpetersäure.
Chlorblei, syn. Mendipit.
Chlorbleispath, syn. Bleihornerz.
Chlorbromsilber, syn. Embolit.
Chlorcarbethamid, syn. Chlorocarbethamid.
Chlorcinnos . . . . —
Chlordisulfid . . . . —
Chlorelaylunterschwefelsäure, syn. Chlormethylditionsäure (s. Bd. V, S. 249).
Chlorethase . . . . —
Chloretheral, syn. Chlorätheral.
Chloretheras, Chloretheres, Chloretheris, Chloretheros . . . . . . —
Chlorethese . . . . —
Chlorethosechlorür, syn. Kohlenstoffsuperchlorür (s. unter Chlorkohlenstoff S. 1127).
Chlorformylunterschwefelsäure, syn. Bichlormethyldithionsäure (s. Bd. V, S. 250).
Chlorglimmer, syn. Chlorit.
Chlorhydrat s. unter Chlor S. 1082.
Chlorhydranil, Chlorhydroanil s. Quadrichlorhydrochinon, farbloses, unter Chinon, S. 1065).
Chloride, Chlorüre, Chlormetalle zum Theil 1094
Chlorige Säure s. unter Chlorsäuren S. 1143.
Chlorimetrie, Chlorometrie 1097
Chlorindatmit s. unter Indigblau Bd. IV, S. 21.
Chlorinden s. Bd. IV, S. 59.
Chlorindopten s. Bd. IV, S. 21.
Chlorindoptensäure, syn. Chlorphenissäure und Chlorphenussäure (s. Trichlorphenylsäure unter Phenylsäure Bd. VI, S. 197 u. 199).
Chlorine, syn. Chlor.
Chlorit, prismatischer Talkglimmer, Ogkoit, Lophoit, Delessit, Helminth, Ripidolith zum Theil, Chlorite 1106
Chloriterde 1107
Chloritoïd, Chloritspath, Barytophyllit, Sismondin . . . . —
Chloritschiefer 1108
Chloritspath, syn. Chloritoïd . . . —
Chlorkalk, Bleichkalk, unterchlorigsaurer Kalk, Bleichpulver . . . . —

Seite

Chlorbereitung 1109
Flüssiger Chlorkalk 1116
Chlorkohlenoxalsäure, syn. Trichloracetoxylsäure (s. Bd. I, S. 101).
Chlorkohlenoxyd, Phosgengas, Chloroxykohlensäure, Carbonylchlorür 1118
Chlorkohlensaures Aethyloxyd, Kohlensaures Aethylchlorür 1119
Chlorkohlensaures Amyloxyd, Kohlensaures Amylchlorür 1120
Chlorkohlensaures Methyloxyd, Kohlensaures Methylchlorür . . . . —
Chlorkohlenoxyd-Ammoniak s. unter Chlorkohlenoxyd S. 1118.
Chlorkohlenoxyd - unterschweflige Säure, syn. Schwefligsaures Kohlensuperchlorid S. 1125.
Chlorkohlensäure s. unter Chlorkohlenoxyd.
Chlorkohlenstickstoff 1121
Chlorkohlenstoffe . . . . —
I. Kohlenstoffsuperchlorid: Zweifach-Chlorkohlenstoff . . . —
Einfach - Schwefelchlorkohlenstoff: Trichlormethylsulfur . 1124
Zweifach - Schwefelchlorkohlenstoff . . . . —
Schwefligsaures Kohlensuperchlorid: Chlorkohlenoxydchlorunterschweflige Säure 1125
Schwefligsaures Kohlenchlorid: Kohlensaurer Einfach-Chlorschwefel 1127
II. Anderthalb - Chlorkohlenstoff: Kohlenstoffsuperchlorür, Perchloräther 1128
Bromchlorkohlenstoff: *Bromure de chlorètose* 1130
Schwefelchlorkohlenstoff . . 1131
III. Kohlenstoffchlorid: Einfach-Chlorkohlenstoff, Vierfach gechlortes Aethylen . . . . —
IV. Kohlenstoffchlorür: Kohlenstoffsubchlorid, Halbchlorkohlenstoff 1132
Kohlenstoffchlorid von Cahours 1133
Chlorkohlenunterschwefelsäure, syn. mit Trichlormethyldithionsäure (siehe oben S. 1126 und Bd. IV, S. 252).
Chlorkohlenwasserstoff . . . . . . —
Chlorkupfer, syn. Atacamit.
Chlorkupfererz, syn. Atacamit.
Chlormercur, Chlormercurspath, syn. Quecksilberhornerz oder Kalomel.
Chlornatrium, wasserhaltiges, syn. Hydrohalit.
Chlorocarbethamid, Chlorocarbethaminsäure 1134
Chlorocalcit, syn. Atacamit.
Chlorochlorsäure s. unter Chlorsäuren S. 1159.
Chloroform, syn. Formylchlorid (s. Bd. III, S. 186).
Chlorogensäure 1134
Chloromelan, syn. mit Cronstedtit.
Chloropal, syn. Unghwarit.
Chlorophäit . . . . —
Chlorophänerit . . . . —
Chlorophan 1135
Chlorophyll . . . . —
Chlorophyllit 1136
Chlorosamid s. Trichlorsalhydramid Bd. VII, S. 68.
Chlorospinell 1137
Chloroxäthid . . . . —
Chloroxalsäure, syn. Trichloracetoxylsäure (s. Bd. I, S. 101).
Chloroxethose, syn. Trichloracetyloxyd (s. Bd. I, S. 128).
Chloroxethose, syn. Trichloracetyloxybichlorid (s. Bd. I, S. 126).
Chloroxethosechlorid, syn. Trichloracetyloxybichlorid (s. Bd. I, S. 216).
Chloroxyd . . . . —
Chloroxydul . . . . —
Chlorphosphorstickstoff s. unter Phosphorstickstoff Bd. VI, S. 454.
Chlorpikrin . . . . —
Chlorquecksilber, syn. Quecksilberhornerz oder Kalomel.
Chlorräucherungen s. unter Chlor.
Chlorsäuren 1138
Unterchlorige Säure: Chlorige Säure von Gay-Lussac . . —
Unterchlorigsaure Salze . . . 1141
Chlorige Säure 1143
Chlorigsaure Salze 1145
Chlorigsaurer Baryt . . . . —
Chlorigsaures Bleioxyd . . . —
Chlorigsaures Kali . . . . . —
Chlorigsaures Natron . . . 1146
Chlorigsaures Silberoxyd . . —
Chlorigsaurer Strontian . . . —
Unterchlorsäure . . . . —
Chlorsäure: Hyperoxydirte, Hyperoxygenirte Salzsäure . . 1148
Chlorsaure Salze 1149
Chlorsaures Ammoniumoxyd —
Chlorsaurer Baryt 1150
Chlorsaures Bleioxyd . . . . —
Chlorsaures Eisenoxyd . . . —
Chlorsaures Kali . . . . . . —
Chlorsaurer Kalk 1153
Chlorsaures Kupferoxyd . . . —
Chlorsaure Magnesia 1154
Chlorsaures Natron . . . . —
Chlorsaures Quecksilberoxydul —
Chlorsaures Quecksilberoxyd —
Chlorsaures Silberoxyd . . . —
Chlorsaurer Strontian . . . 1155
Chlorsaures Zinkoxyd . . . —
Ueberchlorsäure: Oxydirte Chlorsäure, Perchlorsäure, Oxychlorsäure . . . . —
Ueberchlorsaure Salze . . . 1157

Seite

Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd 1157
Ueberchlorsaurer Baryt . . . —
Ueberchlorsaures Bleioxyd . . —
Ueberchlorsaures Eisenoxydul 1158
Ueberchlorsaures Eisenxoyd . —
Ueberchlorsaures Kadmiumoxyd . . . . —
Ueberchlorsaures Kali . . . —
Ueberchlorsaurer Kalk . . . —
Ueberchlorsaures Kupferoxyd —
Ueberchlorsaures Manganoxydul . . . . —
Ueberchlorsaures Natron . . —
Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul . . . . —
Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd . . . . —
Ueberchlorsaures Silberoxyd . 1159
Ueberchlorsaures Zinkoxyd . —
Chlorochlorsäure: Zweifachchlorsaure chlorige Säure . . —
Chlorüberchlorsäure: Zweifachüberchlorsaure chlorige Säure —
Chlorsalpetersäure 1160
Chlorsalpetrige Säure s. unter Königswasser Bd. IV, S. 430.
Chlorsalze . . . . —
Chlorschwefel s. Schwefelchloride Bd. VII, S. 451.
Chlorschwefeläther, Acetyloxychlorürsulfür . . . . —
Chlorschwefelsäure s. unter Chlorschwefel Bd. VII, S. 458 und unter Schwefelsäure Bd. VII, S. 504.
Chlorsilber, syn. Silberhornerz.
Chlorsilberspath, syn. Silberhornerz.
Chlorspath, syn. Mendipit.
Chlorstickstoff, Halogenazot, Chloramid(?), Dulong's explosives Oel —
Chlorstickstoffoxyd 1162
Chlorstickstoffsäure, syn. Chlorsalpetersäure (s. Bd. IV, S. 428).
Chloruntersalpetersäure s. unter Königswasser Bd. IV, S. 430.
Chlorunterschwefelsäure . . . . . —
Chlorüre s. Chloride.
Chlorvalerisinsäure und Chlorvalerosinsäure, syn. Dreifach- und Vierfach-Chlorvaleriansäure (s. d. Art.).
Chlorwachs . . . . —
Chlorwasser s. unter Chlor.
Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Kochsalzsäure, Meersalzsäure, salzige Säure, Hydrochlorsäure . . . . —
Flüssige Chlorwasserstoffsäure, gewöhnliche Salzsäure . . 1165
Chlorwasserstoff - Schwefelsäure s. Bd. VII, S. 504.
Chlorweinige Säure und Chlorweinsäure, Weinchlorwasserstoffsäure . 1168
Chloryalith . . . . —

Seite

Chloryl s. Essigsaures Methyloxyd unter Essigsaure Salze.
Chocolade 1168
Chodnewit 1170
Cholacrol . . . . —
Cholalsäure . . . . —
Verwandlungen der Cholalsäure:
1) Durch Wärme 1171
2) Durch Salzsäure oder Schwefelsäure . . . . . . —
3) Durch Salpetersäure . . . . —
Cholalsaure Salze 1174
Cholalsaures Ammoniumoxyd —
Cholalsaurer Baryt . . . . —
Cholalsaures Kali . . . . . . —
Cholalsaurer Kalk . . . . . —
Cholalsaures Natron . . . . —
Cholalsaures Silberoxyd . . —
Cholansäure 1175
Choleïnsäure, Taurocholsäure . . . —
Choleïnsaure Salze 1176
Choleïnsaurer Baryt . . . . —
Choleïnsaures Bleioxyd . . . —
Choleïnsaures Kali . . . . . . —
Choleïnsaures Natron . . . —
Cholepyrrhin . . . . —
Cholesterilen, Cholesterilin . . . . —
Cholesterin, Cholsterin, Cholstearin —
Benzoësaures Cholesterin . . 1179
Buttersaures Cholesterin . . —
Chlorwasserstoff-Cholesterin . 1180
Essigsaures Cholesterin . . . —
Stearinsaures Cholesterin . . —
Zersetzungsproducte des Cholesterins:
1) Durch trockene Destillation . . . . —
2) Durch trockenes Chlorgas 1181
3) Durch Phosphorperchlorid —
4) Durch Brom . . . . —
5) Durch verdünnte Salpetersäure . . . . —
6) Durch concentrirte Schwefelsäure 1182
7) Durch Eisenchlorid . . 1184
8) Durch Phosphorsäure . —
9) Durch Kalihydrat . . 1185
Cholesterinsäure . . . . —
Cholesterinsaurer Kalk . . . 1186
Cholesterinsaures Silberoxyd —
Cholesteron 1187
Cholestrophan, syn. Nitrotheïn.
Cholinsäure . . . . —
Choloïdansäure . . . . —
Choloïdinsäure . . . . —
Anhang: 1188
Choloïdinsaure Salze . . . . —
Choloïdinsaurer Baryt . . . 1189
Choloïdinsaures Bleioxyd, basisches . . . . —
Cholonsäure . . . . —
Cholsäure von Demarçay, syn. Cholalsäure.

Seite
Cholsäure, Glycocholsäure 1190
Paracholsäure 1191
Verwandlung der Cholsäure:
1) Durch Wärme 1192
2) Durch Alkalien . . . —
3) Durch Säuren . . . . —
4) Durch Fäulniss . . . —
Cholsaure Salze . . . . —
Cholsaures Ammoniumoxyd . —
Cholsaurer Baryt . . . . . —
Cholsaures Bleioxyd 1193
Cholsaures Natron . . . . . —
Cholstearin, Cholsterin, s. Cholesterin.
Cholsterinsäure s. Cholesterinsäure.
Chondrin, Knorpelleim . . . . . . —
Chondrodit, hemiprismatischer Chrysolith, Maclurëite, Brucite, Condrodite 1195
Chondrogen . . . . —
Chondroiten, Schleimsteine 1196
Chondroitsäure s. Chondrin.
Chonikrit . . . . —
Chrismatin 1197
Chrisomela aenea . . . . —
Christianit . . . . —
Chrom . . . . —
Chrom, Erkennung und Bestimmung 1199
Chromalaun s. unter Schwefelsaure Salze Bd. VII, S. 520.
Chromblei, Chrombleispath, syn. Rothbleierz.
Chrombromid 1206
Chromchloride . . . . —
Chromchlorür: Einfach-Chlorchrom . . . . —
Chromchlorid: Anderthalbfach-Chlorchrom 1207
Chromoxychloride: Basische Chromchloride 1209
Chlorchromsäure: Chromacichlorid, Chromsaures Chromsuperchlorid 1211
Zweifach-chromsaures Chlorkalium, chlorchromsaures Kali —
Chromchlorit 1212
Chromcitronsäure, Chromoxalsäure, Chromschleimsäure, Chromweinsäure . . . . —
Chromcyanide . . . . —
Chromcyanür: Einfach-Cyanchrom . . . . —
Chromcyanid: Anderthalb-Cyanchrom . . . . —
Chromeisenerz, Chromit, Chromeisenstein, Chromoxyd-Eisenoxydul, Eisenchrom, octaëdrisches Chromerz 1213
Chromeisenstein, syn. Chromeisenerz.
Chromerze 1214
Chromfluoride . . . . —
Chromfluorid . . . . —
Chromsuperfluoride . . . . . —
Chromgelb 1215
Chromglimmer . . . . —
Chromgrün 1216
Chromidcyan, Chromocyan . . . . —
Kalium-Chromidcyanür, Chromcyanid-Kaliumcyanür . . . —
Ammonium-Chromidcyanür . —
Blei-Chromidcyanür . . . . —
Eisen-Chromidcyanür . . . . —
Kobalt-Chromidcyanür . . . —
Silber-Chromidcyanür . . . . —
Wasserstoff-Chromidcyanür . —
Zink-Chromidcyanür . . . . —
Chromit, syn. Chromeisenerz.
Chromjodide 1217
Chromocker, grünes Chromoxyd . . —
Chromocyan 1218
Chromogene . . . . —
Chromorange . . . . —
Chromoskop . . . . —
Chromoxalsäure s. S. 1212.
Chromoxyd, Grünes Chromoxyd, Chromgrün . . . . —
Amorphes Oxyd . . . . —
Krystallisirtes Chromoxyd . . 1219
Chromoxydhydrat 1220
Chromoxydsalze 1226
Chromoxydul 1228
Chromoxydulsalze . . . . . . —
Chromoxyduloxyd . . . . —
Magnetisches Oxyd . . . . . —
Chromphosphoret 1229
Chromphosphorkupferbleiglanz s. S. 1217.
Chromroth . . . . —
Chromsäure 1230
Ueberchromsäure 1233
Chromsaure Salze 1234
Chromsaures Ammoniumoxyd:
1) Neutrales Salz . . . . —
2) Zweifach-saures Salz . 1235
3) Sechsfach-saures Salz —
Doppelsalz mit Quecksilberchlorid . . . . —
Chromsaurer Baryt . . . . —
Chromsaure Beryllerde . . . —
Chromsaures Bleioxyd:
1) Neutrales . . . . . . —
2) Basisches Salz: . . . 1236
Chromsaures Ceroxydul . . —
Chromsaures Chromoxyd, Braunes Chromoxyd, Ueberchromoxyd, Chromsuperoxyd . . . . —
Chromsaures Eisenoxyd . . 1237
Chromsaures Kadmiumoxyd, basisches . . . . —
Chromsaures Kali:
1) Doppeltsaures oder rothes chromsaures Kali —
2) Neutrales oder gelbes . 1239
Doppelsalz aus Schwefelsaurem u. zweifach-chromsaurem Kali . 1240
3) Dreifach-chromsaures Kali . . . . —

Seite
Chromsaures Kali-Ammoniumoxyd 1240
Chromsaures Kali-Quecksilberchlorid . . . . —
Chromsaures Kali-Quecksilbercyanid . . . . —
Chromsaurer Kalk . . . . . —
Chlorsaures Kalk-Kali . . . —
Chromsaures Kobaltoxydul . 1241
Chromsaures Kupferoxyd . . —
Zweifach-chromsaures Kupferoxyd . . . . —
Chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak . . . . —
Chromsaures Kupferoxyd-Kali —
Chromsaures Lithion 1242
Chromsaure Magnesia . . . —
Chromsaures Magnesia-Ammoniumoxyd . . . . —
Chromsaures Magnesia-Kali —
Chromsaures Manganoxyd . —
Chromsaures Manganoxydul . —
Chromsaures Molybdänoxyd . —
Chromsaures Natron . . . . —
Neutrales Salz . . . . . —
Zweifach-chromsaures Natron 1243
Chromsaures Nickeloxydul . —
Chromsaures Quecksilberoxyd —
Chromsaures Quecksilberoxydul, neutrales 1244
Chromsaures Silberoxyd . . —
Neutrales Salz . . . . . —
Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak . . . . —
Chromsaures Silberoxyd-Quecksilbercyanid . . . . —
Chromsaurer Strontian . . . 1245
Chromsaure Thonerde . . . —
Chromsaures Uranoxyd . . . —
Chromsaures Vanadoxyd . . —
Chromsaures Wismuthoxyd . —
Chromsaure Yttererde . . . 1246
Chromsaures Zinkoxyd . . . —
Chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak . . . . —
Chromsaures Zinkoxyd-Kali —
Chromsaures Zinnoxyd . . . —
Chromsaures Zinnoxydul . . —
Chromschleimsäure s. S. 1212.
Chromspath, syn. Rothbleierz (s. Bd. VI, S. 889).
Chromstahl, s. unter Stahl bei Eisen.
Chromsteine 1247
Chromsulfurete . . . . —
Chromüle, syn. Chlorophyll.
Chromurgie . . . . —
Chromzinnober, syn. Chromroth.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel in der zweiten Abtheilung des zweiten Bandes der zweiten Auflage des Handwörterbuchs der Chemie.

Dr. O. Berg in Berlin	bezeichnet:	*Bg.*
Professor Dr. Bolley in Zürich	»	*By.*
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Dr. Geuther in Göttingen	»	*G.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Dr. Hallwachs in Hannover	»	*Hl.*
Dr. Henneberg in Weende	»	*H.*
Professor Dr. Holtzmann in Stuttgart	»	*Hz.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. H. Kolbe in Marburg	»	*H. K.*
Dr. Kraut in Hannover	»	*H. Kt.*
Professor Dr. Pettenkofer in München	»	*Pt.*
Professor Dr. Strecker in Tübingen	»	*A. S.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*

